

Міністерство освіти і науки України  
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

# **ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ У НАНОРОЗМІРНИХ СИСТЕМАХ**

Навчальний посібник

Харків – 2019

УДК [536.42+532.64]:539.216.2

Ф 16

**Рецензенти:**

**С. І. Тарапов** – член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор, зав. відділом радіоспектроскопії Інституту радіофізики і електроніки імені О. Я. Усикова НАН України;  
**В. М. Дубовик** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри експериментальної фізики фізичного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна.

*Затверджено до друку рішенням Вченої ради  
Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна  
(протокол № 5 від 27 квітня 2018 р.)*

**Фазові** перетворення у нанорозмірних системах : навчальний  
Ф 16 посібник / С. В. Дукаров, С. І. Петрушенко, Р. В. Сухов, В. М. Сухов. –  
Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2019. – 120 с.

ISBN 978-966-285-524-1

У посібнику розглянуті особливості прояву розмірних ефектів під час фазових перетворень у високодисперсних системах. Для теоретичного опису фазового розмірного ефекту використані методи класичної термодинаміки, які дозволяють шляхом врахування вкладу, що вносить поверхня в загальне значення вільної енергії системи, пояснити та кількісно описати зміну температур фазових перетворень та можливість виникнення у нанодисперсних зразках фаз, які взагалі не існують у масивних об'єктах. Теоретичні викладки доповнені сучасним експериментальним матеріалом та стислим описом експериментальних особливостей вивчення нанооб'єктів.

Навчальний посібник призначений для студентів, які проходять підготовку за спеціальністю 104 – «Фізика та астрономія», а також за спеціальністю 105 – «Прикладна фізика».

УДК [536.42+532.64]:539.216.2

ISBN 978-966-285-524-1

- © Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2019
- © Дукаров С. В., Петрушенко С. І., Сухов Р. В., Сухов В. М., 2019
- © Дончик І. М., макет обкладинки, 2019

## ЗМІСТ

Вступ .....	4
Розділ 1. Прикладне використання високодисперсних систем .....	8
Розділ 2. Деякі особливості термодинаміки макросистем.....	14
2.1. Умови рівноваги фаз.....	14
2.2. Рівняння Клаузіуса-Клапейрона .....	19
2.3. Критичні точки.....	21
2.4. Поліморфізм .....	24
2.5. Принцип Ле Шательє – Брауна.....	26
2.6. Правило фаз Гіббса .....	29
Розділ 3. Термодинаміка процесів у зразках малих розмірів .....	31
3.1. Зміна умов фазової рівноваги для зразків малих розмірів (Фазовий розмірний ефект).....	31
3.2. Експериментальні дослідження розмірного ефекту плавлення .....	36
3.3. Можливі типи фазових діаграм для малих зразків за наявності і відсутності в них поліморфізму в масивному стані .....	48
3.4. Зниження температури плавлення і поверхнева енергія наночастинок .....	56
3.5. Залежність тиску насиченої пари від радіуса частинок. Розмірна залежність поверхневої енергії.....	63
Розділ 4. Переохолодження під час кристалізації у наноб'єктах....	66
4.1. Гомогенна та гетерогенна кристалізація .....	66
4.2. Конденсація пересиченої пари .....	76
4.3. Експериментальні дослідження переохолоджень під час кристалізації в конденсованих плівках.....	83
4.3.1. Метод зміни механізму конденсації.....	84
4.3.2. Електронографічні дослідження.....	91
4.3.3. Метод кварцового резонатора .....	92
4.3.4. Температурна залежність електричного опору в багатошарових плівках .....	95
4.3.5. Інші методи вивчення переохолодження .....	102
Розділ 5. Особливості експериментального дослідження дисперсних структур.....	104
Література .....	112

## Вступ

Усі параметри, що характеризують властивості тіл, прийнято поділяти на два великі класи: екстенсивні та інтенсивні. Перші з них визначаються характерним розміром системи. До них належить власне характерний розмір зразка, його об'єм, маса, абсолютне значення опору, теплоємності тощо. В той же час інтенсивні параметри не залежать від розміру зразка і характеризують глибинні властивості досліджуваної системи. До інтенсивних параметрів відносять багато величин, які часто є екстенсивними величинами, що тим або іншим чином нормовані на розмір зразка. Так, густина, питомий опір, питомі і молярні теплоємності, температури фазових переходів, параметри кристалічної ґратки наводяться в таблицях, характеризують матеріал зразка і вважаються незалежними від розміру.

Однак експериментальний досвід показує, що перехід до нанорозмірних зразків часто викликає розмірну залежність багатьох фізичних величин, які інтенсивні в масивному стані. Завдяки унікальним властивостям, яких набувають речовини у високодисперсному стані, нанорозмірні системи є об'єктом пильної уваги дослідників і технологів. Результати їх роботи представлені в багатьох монографіях і підручниках, зосереджених на загальних і окремих питаннях нанофізики і нанотехнологій [1–20].

Незважаючи на те, що кількісний опис розмірних ефектів є досить складним, якісно зрозуміти причини виникнення розмірних залежностей досить просто. Так, добре відомо, що тіла складаються зі структурних частинок, які взаємодіють між собою. При цьому характер взаємодії залежить від відстані між частин-

ками. Для великих відстаней спостерігається притягання, а для малих – відштовхування. Колективна взаємодія структурних частинок зумовлює те, що кожна з них знаходиться в потенціальному полі, створеному сусідами (рис. 1). На підставі різних наближень і гіпотез створено багато теоретичних моделей, що дозволяють кількісно описати енергетичні особливості взаємодії структурних частинок твердих тіл.

На сьогодні не існує єдиного теоретичного підходу, який однаково добре описує енергетичні особливості твердих тіл з різними типами взаємодії. Найвні моделі виявляються більш-менш складними і відносно добре застосовуються в тих чи інших випадках. Однак для якісного розуміння фізичної причини виникнення розмірних ефектів нам досить знання про те, що для відстаней між частинками, що забезпечують стабільне існування твердих тіл, притаманне притягання.

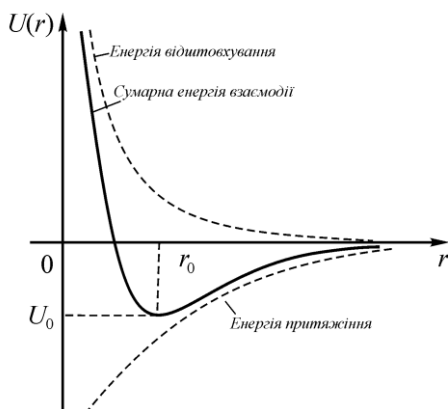


Рис. 1. Потенційна енергія атома твердого тіла залежно від відстані до сусідів

Відзначимо, що, незважаючи на те, що окремі атоми зазнають, загалом кажучи, різного впливу з боку сусідів, він в цілому є скомпенсованим, і результуючий вплив дорівнює нулю. Така ситуація має місце для атомів, що знаходяться в об'ємі тіла. У той же час для атомів, які знаходяться у вузькому приповерхневому шарі, ситуація виявляється принципово іншою. Ці

атоми мають сусідів лише з одного боку (якщо знехтувати паровою фазою), і результуюча сила, що діє на них, виявиться відмінною від нуля. Розгляд розмірних ефектів залежить від того підходу, який застосовується для врахування вкладу в загальні властивості досліджуваного об'єкта цього поверхневого шару. Так, багато розмірних ефектів можна пояснити виходячи з термодинамічних міркувань, приписавши поверхневому шару надлишкову енергію, обумовлену виділеним енергетичним положенням поверхневих атомів. Також для їх кількісного опису можна розглядати структурні особливості, які має приповерхневий шар в порівнянні з об'ємом. Однак для оцінки можливості прояву розмірних ефектів буде досить самого факту наявності в тілах вузького приповерхневого шару, властивості якого відрізняються від об'єму.

Зазвичай для макроскопічних тіл число атомів, що належать поверхні, дуже невелике. Так, припустимо, що товщина такого особливого приповерхневого шару становить 1 нм (це відповідає 5–10 значенням величин ковалентних радіусів, типових для металів). Тоді частка поверхневих атомів у зразку з характерним розміром 1 мм складе приблизно  $10^{-5}$  або 0,001%. Очевидно, що в частинках таких розмірів виявити вплив поверхневого шару на інтенсивні параметри неможливо. У той же час частка поверхневих атомів і їх внесок у поведінку системи зростають зі зменшенням розміру зразка. Дійсно, частка атомів, що належать поверхні зразка, пропорційна його площі (тобто  $r^2$ ). У той же час число атомів, що знаходяться в об'ємі, пропорційне до  $r^3$ . Таким чином, відношення числа поверхневих ( $N_{\text{пов}}$ ) і об'ємних атомів ( $N_{\text{об}}$ ) буде з точністю до множника, що містить інформацію про форму зразка, визначатися виразом  $N_{\text{пов}}/N_{\text{об}} \sim r^2/r^3 = 1/r$ . Тобто зі зменшенням характерного розміру зразка частка поверхневих атомів (які перебувають в особливому положенні по відношенню до об'ємних) зростає. Відповідно збільшується їх внесок у поведінку зразка, що і дозволяє зрозуміти фізичну причину виникнення розмірних ефектів.

Незважаючи на те, що викладені вище міркування практично не дають можливості отримати кількісну інформацію про величини розмірних ефектів, вони дозволяють судити про характер впливу розміру на параметри тіл. Так, оскільки частка поверхневих атомів пропорційна  $1/r$ , то можна очікувати, що розмірна залежність фізичних величин повинна мати аналогічний вигляд. Цю тезу багаторазово підтверджено експериментом – вплив розміру на різні інтенсивні величини добре описується гіперболічної залежністю.

В основі посібника – цикл лекцій, які викладалися співробітниками лабораторії фізики тонких плівок на фізичному та фізико-технічному факультетах. Основна концепція лекційних курсів, що були спрямовані на ознайомлення студентів з фізичною основою процесів, які відбуваються у низьковимірних системах, була запропонована Миколою Тимофійовичем Гладких, професором кафедри експериментальної фізики фізичного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. Саме його напрацювання та ідеї зробили можливим створення цього видання. Посібник містить як загальну інформацію про фізику наночастинок, так і результати сучасних експериментальних досліджень, у тому числі й авторських.

Автори вважають за приємний обов'язок висловити щирю вдячність колегам, без яких завершення підручника було б неможливим. А саме О. О. Невгасимову, який здійснив неоціненний внесок у підготовку графічного матеріалу, та О. П. Кришталю за плідну дискусію та важливі поради.

## **Розділ 1. Прикладне використання високодисперсних систем**

Аналіз наукових публікацій свідчить про те, що високодисперсні системи є об'єктом надзвичайно пильної уваги дослідників у сфері як фундаментальних, так і прикладних наук. Значне зростання обсягу прикладних досліджень, спрямованих на вивчення нанорозмірних об'єктів, викликане унікальними фізико-хімічними властивостями, які роблять їх перспективними для фізиків, технологів, хіміків, біологів і навіть агрономів. Крім того, процеси мініатюризації (особливо характерні для сучасної електроніки) зумовлюють те, що ефекти, які ще донедавна мали лише фундаментальний інтерес, набувають великого значення для розробки і прогнозування стабільності багатьох електронних пристроїв. Однак, незважаючи на суттєві успіхи, які виявляють сучасні нанотехнології, промислове використання багатьох унікальних особливостей наноструктур є справою завтрашнього дня. Природно, що в рамках одного розділу неможливо розглянути всі перспективні й такі, що стали вже звичними, галузі використання наноструктур. Нижче представлені лише деякі напрямки, на яких відбувається процес активного впровадження загальнонаукових результатів у прикладні розробки.

Найбільш очевидним напрямом використання наночастинок, обумовленим високою часткою поверхні, є їх застосування у ролі каталізаторів і сорбентів. Так, дія одного з найбільш популярних сорбентів – активованого вугілля – пов'язана із наявністю в ньому безлічі пор, розмір яких, залежно від сировини, лежить в інтервалі від 2 до 50 нм (деревне вугілля містить пори більших



розмірів). Оскільки сорбційні і каталітичні властивості визначаються насамперед площею поверхні, що контактує з середовищем, такі високопористі поверхні мають, зазвичай, високі сорбційні властивості. Нанокаталізатори дозволяють значно знизити вартість багатьох виробничих процесів. Так, добре відомо, що високі каталітичні властивості в найважливіших хімічних технологіях мають, як правило, метали платинової групи. Однак їх значна вартість змушує шукати більш доступні каталітичні об'єкти. Відзначимо, що прискорювати хімічні реакції здатні багато металів, проте їх активність відносно невелика. У той же час, оскільки активність каталізатора збільшується зі зростанням його ефективної площі, застосування високодисперсних структур, дозволяє замінити досить дорогі платинові каталізатори більш доступними речовинами.

Дуже цікавими з прикладної точки зору є наночастинки, яким притаманні магнітні властивості. З одного боку, такі об'єкти цікаві в плані збільшення ємності постійних записуючих пристроїв. З іншого, завдяки малому розміру (який дозволяє їм пересуватися по кровоносних судинах) і можливості управління їх рухом за допомогою зовнішнього магнітного поля, вони є цікавими з точки зору застосування в медицині, наприклад, як засіб доставки лікарських препаратів безпосередньо до проблемних ділянок.

Укraj важливими об'єктами, необхідними для розробки сучасних накопичувачів інформації, є спін-вентильні структури, у яких проявляється ефект гігантського магнетоопору. Гігантським магнетоопором називається явище, яке полягає в істотній зміні електричного опору, яка відбувається під дією зовнішнього магнітного поля. Для кількісного опису даного ефекту використовується величина:

$$\gamma = \frac{R(0) - R(H)}{R(H)},$$

де  $R(0)$  і  $R(H)$  значення опору зразка поза і в магнітному полі напруженості  $H$  відповідно. На відміну від анізотропного магніт-

ного опору, для якого величина  $\gamma$  становить кілька відсотків, у разі реалізації умов гігантського магнетоопору  $\gamma$  може перевищувати 100%. Дане явище дозволяє створювати не лише надзвичайно ефективні і компактні датчики магнітного поля, які необхідні, наприклад, для зчитування інформації з магнітних носіїв високої щільності, а й власне розробляти такі носії. Гігантський магнетоопір має місце для багатошарових плівок, в яких шари, що мають магнітні властивості, і ті, що їх не мають, чергуються між собою. Товщини шарів багатошарових плівок, для яких можна очікувати прояв даного ефекту, обчислюються одиницями нанометрів.

Надзвичайно малий розмір структур, в яких спостерігається гігантський магнетоопір, унеможлиблює їх використання без попереднього вивчення фізичних властивостей, які можуть кардинально відрізнятися від тих, що відомі для масивних зразків. Так, наприклад, встановлено, що при відпалюванні плівок Co/Cu в них виникають кристалічні модифікації, які не спостерігаються в масивному стані [21]. Такі метастабільні структури можуть і кардинальним чином змінюють функціональні властивості частинок. У плівках Co/Cu спостерігається розмірна залежність коерцитивної сили феромагнітної фази. При цьому, незважаючи на те, що феромагнітні властивості в даній контактній парі притаманні кобальту, коерцитивна сила структури залежить від товщини шару міді. Так, для бінарних плівок із товщиною шару кобальту 0,3–0,4 нм вона змінюється більш ніж у півтора рази за умови зміни товщини плівки міді від 10 до 25 нм. Аналогічні ефекти спостерігаються і в інших системах із магнітним опором. Унікальні властивості і явища, що відбуваються в таких багатошарових плівках, забезпечують неослабний інтерес фундаментальних дослідників до таких об'єктів. Однак незважаючи на те, що фізика процесів, що відбуваються в настільки дисперсних матеріалах, вивчена недостатньо, структури, засновані на гігантському магнетоопорі, вже сьогодні знаходять застосування в промислових зразках жорстких дисків, перспективній незалежній магніторезистивній пам'яті і навіть як заміна звичних оптронів.

Відзначимо, що однією з проблем переходу до водневої енергетики є складність зберігання водню, оскільки завдяки малому розміру молекули даний газ надзвичайно активно дифундує через запірну арматуру і навіть стінки звичних газових балонів. Велика площа поверхні, характерна для будь-яких дисперсних систем і особливо притаманна вуглецевим наноструктурам, може бути використана для створення ефективних методів зберігання водню [22, 23]. Ідеологія використання вуглецевих наноструктур для зберігання водню полягає в сорбції молекул цього газу поверхнею нанотрубок, фулеренів або більш складних структур. Так, для нановолокон, що складаються з графітових пластинок шириною 3–50 нм, довжиною 10–100 мкм і розташованих на відстані близько 0,4 нм, вдається отримати сорбційну ємність, що перевищує 60%. Під сорбційною ємністю розуміють відношення маси сорбованого газу до маси сорбенту. Для порівняння зазначимо, що аналогічна величина, розрахована для повсюдно використовуваних у промисловості 40-літрових балонів, що застосовуються для зберігання кисню або азоту і розрахованих на тиск 200 атм., становить для водню всього 1%. Однак настільки екстремальні значення питомої ємності спостерігаються лише в окремих зразках, підданих спеціальній обробці. У той же час значення більш типової масової ємності потенційних нановуглецевих сховищ рідко досягає 10%.

Окремо необхідно відзначити важливе технологічне значення, яке мають масиви наночастинок. Так, один із популярних напрямків використання таких зразків заснований на явищі плазмонного поверхневого резонансу. Резонансна частота наномасивів виявляється залежною від показника заломлення середовища, що оточує наномасив [24]. У свою чергу, зміна коефіцієнта заломлення може бути зумовлена впливом біомолекул, що контактують із наномасивом. Це дозволяє створювати на основі подібних структур надзвичайно локалізовані датчики, що функціонують навіть у межах клітини. Однак їх чутливість все ще потребує покращення. Як показують дослідження, вплив показника заломлен-

ня зовнішнього середовища на резонансну частоту таких структур визначається їх формою і збільшується зі збільшенням площі їх поверхні. Так, подовжені частинки зазвичай мають більш високі технічні характеристики порівняно зі сферами [25, 26]. У той же час надмірне подовження частинок становить певну небезпеку для живих організмів.

Плазмонні ефекти, окрім біосенсорики, можуть знайти застосування і з терапевтичною метою. Так, магнітні частинки, леговані нанорозмірними структурами, можуть використовуватися для лікування багатьох захворювань. Високопориста магнітна частинка (зазвичай використовуються частинки розміром декілька десятків нанометрів) досить вільно пересувається по організму і дає змогу здійснити адресну доставку, наприклад, нанобарвника (розмір частинок якого зазвичай не перевищує нанометра) або іншої діючої речовини. Дія нанобарвника заснована на плазмонному резонансі і полягає в генерації випромінювання, необхідного для надання заданого терапевтичного впливу. Таке поєднання дозволяє здійснювати досить ефективний і локалізований вплив.

Спорідненим із розглянутим вище застосуванням є використання наномасивів у галузі генерації та перетворення випромінювання. Так, ефекти колективної взаємодії в упорядкованих масивах частинок золота і срібла, що виникають при їх опроміненні сонячним світлом, можуть бути використані для розкладання води на складові елементи. Такі фотокаталітичні генератори, що дозволяють накопичувати енергію сонячного випромінювання у вигляді молекулярного водню, мають широкі перспективи прикладного використання у сфері зеленої енергетики. Цікавий напрямок використання наночастинок ґрунтується на їх автоемісійних властивостях [27]. Наноструктурні автоемісійні катоди розглядаються як перспективна заміна традиційних термоемісійних елементів у побутових і наукових приладах.

Також багаточарові структури, засновані на легованих металами оксидних плівках, можуть стати досить ефективними

термоелектричними генераторами, які здатні використовувати низькотемпературні джерела енергії (зокрема, тепло людського тіла) і придатні для носіння та навіть імплантації. Такі пристрої спроможні тривалий час забезпечувати постійне живлення для різних медичних сенсорів і датчиків, що зменшує частоту їх обслуговування, знижує фактори ризику для здоров'я та підвищує якість життя пацієнтів.

Ще одним, досить несподіваним напрямком, який потребує інформації, що одержана нанофізиками, є агрономія [28]. Так, виявляється, що багато речовин, які необхідні для нормального розвитку рослин, можуть бути ними засвоєні лише в тому випадку, якщо вони присутні в ґрунті у вигляді частинок, розміром у декілька нанометрів. Формування таких нановключень є складним біологічним процесом, який багато в чому визначається кліматичними особливостями регіону. У свою чергу, кінетика їх утворення визначає необхідну черговість і глибину агротехнічних заходів, які слід здійснювати для отримання максимальних врожаїв і мінімізації процесів виснаження ґрунтів. Так, клімат західної Європи дозволяє підтримувати необхідну концентрацію високодисперсних речовин при мінімальних агротехнічних заходах, спрямованих на механічне перемішування ґрунту. Однак пряме перенесення європейських технологій в українські реалії виявилось безуспішним. Встановити причини невдачі, які полягають у місцевих кліматичних особливостях кінетики утворення і поглинання наноутворень, виявилось можливим лише завдяки спостереженню за нанорозмірними включеннями ґрунту.

## Розділ 2. Деякі особливості термодинаміки макросистем

### 2.1. Умови рівноваги фаз

Оскільки багато розмірних ефектів безпосередньо пов'язані зі зміною температур фазових переходів, перед початком розглядання особливостей поведінки нанорозмірних об'єктів слід коротко нагадати визначення поняття фази і встановити, які умови стабілізації тієї або іншої фази застосовуються в класичній термодинаміці.

Фазою прийнято називати макроскопічну частину складної багатофазної системи, хімічний склад і фізичні властивості якої у всіх точках однакові. Фаза має межу (поверхню), яка відділяє її від інших фаз, і може бути вилучена зі складної системи механічним шляхом.

Варто зазначити, що в системі можуть одночасно співіснувати кілька твердих і рідких фаз, однак газова фаза, внаслідок нескінченної розчинності газів один в одному, завжди буде єдиною.

При описі процесів фазових переходів важливим є питання про умови рівноваги фаз, що містяться в системі. У разі, якщо фази знаходяться в макроскопічному стані, умова рівноваги фаз полягає в рівності тисків (умова механічної рівноваги) і температур (умова термодинамічної рівноваги) по різні боки межі розділу окремих фаз. Як критерій «макроскопічності» стану в даному випадку зручно вимагати, щоб Лапласовий тиск, обумовлений кривизною поверхонь, що розділяють фази, був дуже незначним. Важливо пам'ятати, що фазова рівновага в будь-якому випадку

є динамічним процесом, за якого середні швидкості перетворення фаз одна в одну рівні між собою. Тобто маса кожної з фаз зберігається лише в середньому, а кожна з молекул, з яких складається частинка тієї чи іншої фази, може переходити з однієї фази в іншу.

Очевидно, що під час фазових переходів число частинок, з яких складається фаза, не є постійним. Перехід частинок з однієї фази в іншу супроводжується закономірною зміною внутрішньої енергії системи, яка має бути врахована під час опису цих процесів. Для цього виявляється зручним ввести поняття хімічного потенціалу ( $\mu$ ), який за своєю суттю є зміною внутрішньої енергії системи при додаванні до неї однієї частинки.

Введення цієї величини дозволяє поширити поняття термодинамічних потенціалів (внутрішньої енергії  $U$ , ентальпії  $I$ , енергії Гельмгольца  $F$  і потенціалу Гіббса  $G$ ), що зазвичай записуються для систем з незмінним числом частинок, на випадок відкритих систем:

$$dU = TdS - PdV + \mu dN,$$

$$dI = TdS + VdP + \mu dN,$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN,$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN.$$

Тут і далі для змінних прийняті стандартні позначення:  $T$  – температура,  $S$  – ентропія,  $P$  – тиск,  $V$  – об'єм,  $N$  – кількість частинок. З наведених вище виразів випливає, що хімічний потенціал можна визначити кількома способами:

$$\mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial I}{\partial N} \right)_{S,P} = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P}. \quad (2.1)$$

Найпростіше хімічний потенціал може бути витлумачений через термодинамічний потенціал (потенціал Гіббса). Це обумовлено тим, що потенціал Гіббса термодинамічної системи з нез-

мінним числом частинок  $G(T, P)$  є інтенсивною фізичною величиною. У той час як внутрішня енергія, ентальпія і потенціал Гельмгольца є екстенсивними величинами і визначаються не тільки внутрішнім станом тіла, але і його масою. Для систем зі змінним  $N$  термодинамічний потенціал буде лінійно залежати від числа частинок у системі, тобто у разі зміни числа частинок в  $\beta$  разів, потенціал Гіббса зазнає тієї самої зміни:

$$G_0 = G(T, P, N),$$

$$G_\beta = G(T, P, \beta N) = \beta G_0.$$

Вибравши  $\beta = 1/N$ , можемо записати

$$G_0 = NG(T, P, 1), \quad (2.2)$$

а підставивши (2.2) в (2.1) отримаємо:

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P} = G(T, P, 1).$$

Таким чином, хімічний потенціал, являє собою потенціал Гіббса віднесений до однієї частинки. З цього випливає, що хімічний потенціал є функцією тиску і температури  $\mu = \mu(P, T)$ .

Відзначимо, що як умову фазової рівноваги можна вимагати рівності температур і тисків по різні сторони межі розділу фаз:  $P_1 = P_2, T_1 = T_2$ .

З іншого боку, завдяки інтерпретації хімічного потенціалу як енергії Гіббса, нормованої на одну частинку, аналогічну умову можна записати, зажадавши рівності хімічних потенціалів розглянутих фаз:

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T). \quad (2.3)$$

Тепер припустимо, що у нас у системі є дві різних фази, стабільність яких можлива в обмеженому діапазоні температур і тисків, наприклад, вода і лід, умови існування яких у першому наближенні визначаються лише температурою, але не тиском. Нане-



семо області існування цих фаз на координатну систему в координатах  $T$ – $P$  (рис. 2.1а).

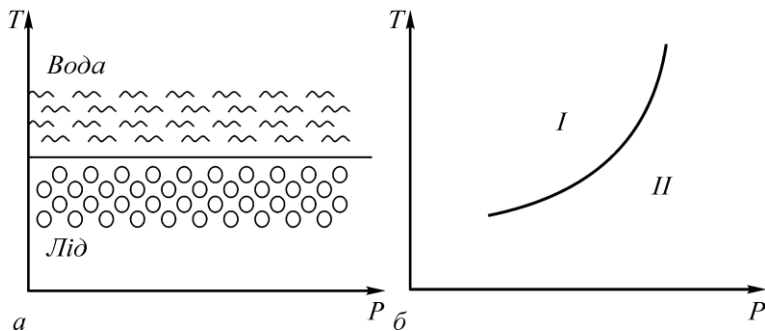


Рис. 2.1. Співіснування двох фаз на  $P$ – $T$  діаграмі

Лінія, що розмежовує ці два стани, і буде кривою рівноваги вказаних фаз. Тобто якщо макроскопічні параметри системи (тиск і температура) лежать на цій кривій, то в системі виявляються дві фази, що одночасно співіснують. Природно, що крива співіснування фаз може мати і більш складний вид (рис. 2.1б). Тут умови співіснування двох фаз визначаються не тільки температурою, але і тиском.

Також у системі можуть існувати три фази і більше; в цьому випадку фазова діаграма ще більше ускладниться. Наприклад, для трьох фаз можлива картина, зображена на рис. 2.2.

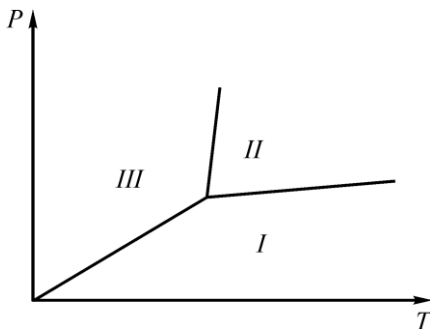


Рис. 2.2. Фазова діаграма системи з трьома фазами

Така ситуація має місце, наприклад, для системи «вода – лід – насичена пара». Точка співіснування всіх трьох фаз називається потрійною точкою води і використовується як відтворюваний еталон температури.

Очевидно, що оскільки під час фазового переходу відбувається зміна теплової функції, фазовий перехід може супроводжуватися поглинанням або виділенням тепла системою. Припускаючи, що під час фазового переходу система переходить через точку рівноваги двох фаз (з цього припущення, згідно з умовами фазової рівноваги, можна зробити висновок, що тиск і температура при фазовому переході не змінюються), можемо записати, що тепловий ефект реакції визначається виразом

$$q = i_2 - i_1 ,$$

де  $i_2$  та  $i_1$  – теплові функції (ентальпії) фаз, віднесені до однієї молекули.

Якщо тепловий ефект реакції під час переходу позитивний  $q > 0$ , то тепло поглинається, а при  $q < 0$  тепло виділяється системою в процесі фазового переходу. Скориставшись раніше отриманою інтерпретацією хімічного потенціалу як потенціалу Гіббса, нормованого на число частинок, можемо записати:

$$U_1 - TS_1 + Pv_1 = U_2 - TS_2 + Pv_2 .$$

Або

$$(U_2 - U_1) - T(S_2 - S_1) + P(v_2 - v_1) = 0 .$$

У цих виразах усі екстенсивні величини, відповідно до змісту термодинамічного потенціалу, віднесені до однієї частинки. Питомий об'єм частинки позначений як  $v$ . Нижній індекс вказує на приналежність величини до відповідної фази.

Оскільки стрибок питомого об'єму під час фазового переходу «рідина – кристал» зазвичай відносно невеликий, можна приблизно записати

$$(U_2 - U_1) - T(S_2 - S_1) = 0 .$$

Із отриманого виразу вже можна знайти тепловий ефект реакції

$$q = T(S_2 - S_1). \quad (2.4)$$

Як бачимо, знак теплового ефекту визначається знаком приросту ентропії.

Хімічний потенціал є функцією тиску і температури  $\mu = \mu(P, T)$ , а його повний диференціал дорівнює

$$d\mu = -SdT + v dP.$$

Нехтуючи зміною питомого об'єму під час фазового переходу, можемо записати

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial T} = -S_1, \quad \frac{\partial \mu_2}{\partial T} = -S_2.$$

Таким чином, знак теплового ефекту процесу фазового переходу визначається різницею часткових похідних хімічних потенціалів за температурою.

## 2.2. Рівняння Клаузіуса-Клапейрона

Як вже відзначалося раніше, хімічний потенціал є функцією тиску і температури. Знайдемо його часткові похідні за постійного тиску і температури:

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -S, \quad \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = v. \quad (2.5)$$

Диференціювання умови фазової рівноваги (2.3) приводить до виразу

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial T} + \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \frac{dP}{dT} = \frac{\partial \mu_2}{\partial T} + \frac{\partial \mu_2}{\partial P} \frac{dP}{dT},$$

з якого, використовуючи часткові похідні хімічного потенціалу (2.5), отримаємо:

$$-S_1 + v_1 \frac{dP}{dT} = -S_2 + v_2 \frac{dP}{dT},$$

або після елементарних перетворень:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{v_2 - v_1}.$$

Підстановка в цей вираз різниці ентропій з формули для теплового ефекту реакції (2.4) приводить його до наступного вигляду:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}.$$

І остаточно:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_2 - v_1)}{q}. \quad (2.6)$$

Отримане співвідношення має назву рівняння Клаузіуса-Клапейрона.

Якщо застосувати отримане рівняння до процесу кипіння, тобто до фазового переходу рідина – газ, то можна записати

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_{\text{газ}} - v_{\text{рідина}})} \approx \frac{q}{T \cdot v_{\text{газ}}}. \quad (2.7)$$

Тут враховано, що питомий об'єм рідини мізерний порівняно з питомим об'ємом газу.

Для подальших міркувань скористаємося рівнянням стану ідеального газу

$$Pv_{\text{газ}} = kT, \quad (2.8)$$

де  $k$  – стала Больцмана.

Незважаючи на те, що модель ідеального газу не здатна пояснити самого факту існування фазових переходів, картина, отримана за допомогою такого досить простого міркування, буде якісно відповідати дійсності.

Із (2.7) і (2.8) випливає співвідношення

$$\frac{dP}{dT} \propto \frac{qP}{kT^2} \text{ або } \frac{dP}{P} \propto \frac{q}{kT^2} dT,$$

інтегрування якого приводить до виразу:

$$\ln(P) \propto -\frac{q}{kT}.$$

Далі, потенціюючи і користуючись початковими умовами остаточно отримуємо

$$P \propto e^{-\frac{q}{kT}}, \quad P = P_0 e^{-\frac{q}{kT}}.$$

Таким чином, у результаті представлених нескладних міркувань виведено відоме співвідношення, яке дозволяє зв'язати зміну температури, за якої відбувається кипіння, з прикладеним тиском.

### 2.3. Критичні точки

Для термодинамічних систем, в яких відбуваються фазові переходи, можна ввести поняття критичної точки, тобто такого стану в якому відмінності між однією та іншою фазою зникають. Так, для фазового переходу «рідина – пара» за температури і тиску, які відповідають критичним значенням, густина рідини та її насиченої пари порівнюються між собою. У цій же точці обертається на нуль поверхневий натяг даної речовини і зникає межа розділу між двома фазами.

Термодинамічний опис критичних точок вимагає явної вказівки на рівняння стану, яке описує дану речовину. Так, найпростішим типом фазових переходів є «рідина – газ», який допустимо описати за допомогою рівняння Ван-дер-Ваальса. Незважаючи на те, що у цьому випадку ми виходимо за область застосування даної моделі реальних газів, отримана картина якісно буде правильною.

Рівняння ізотерм Ван-дер-Ваальса можна представити у вигляді:

$$PV^3 - (RT + P\alpha)V^2 + \beta V - \alpha\beta = 0, \quad (2.9)$$

де  $\alpha$  і  $\beta$  – поправки, що враховують взаємодію частинок і їх об'єм. Дане рівняння є рівнянням третього ступеня щодо об'єму. Як відомо з математики, рівняння третього ступеня з дійсними коефіцієнтами можуть мати або один, або три дійсних кореня. Корені рівняння (2.9) поділяють області, що відповідають різним фазовим станам. Однак за деякої температури усі три кореня рівняння (2.9) виявляться такими, що дорівнюють один одному, тобто відмінність між різними фазовими станами зникне (рис. 2.3). Саме ця точка і має назву критичної.

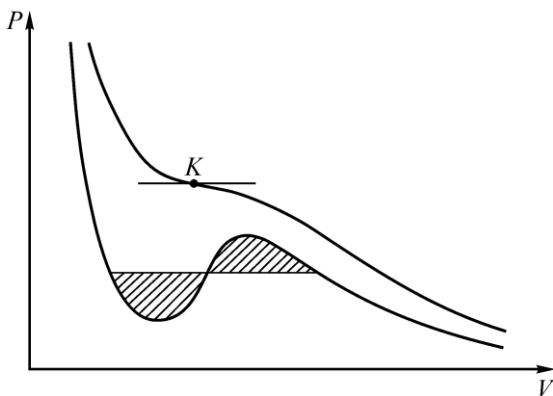


Рис. 2.3. Ізотерми Ван-дер-Ваальса, які відповідають різним температурам

Будь-яка система, для якої реалізуються критичні точки, буде однорідною, якщо температура і тиск перевищують критичні значення. Найпростіший приклад фазової діаграми системи з критичною точкою наведено на рис. 2.4 у координатах  $P$ – $T$ . Видно, що у випадку перевищення критичних параметрів неможливо розрізнити фази 1 і 2 між собою, тобто фактично система буде однофазною.

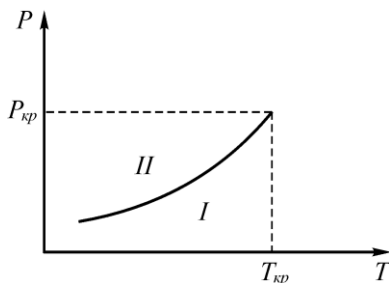


Рис. 2.4. Фазова діаграма системи з критичною точкою, що демонструє наявність у системі критичної температури ( $T_{кр}$ ) і критичного тиску ( $P_{кр}$ )

За наявності критичної точки фазова діаграма, побудована у координатах « $T - V$ », може виглядати так, як це показано на рис. 2.5, який дозволяє продемонструвати поняття критичної температури і критичного об'єму.

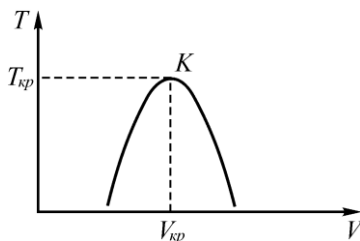


Рис. 2.5. Фазова діаграма системи з критичною точкою, що демонструє наявність у системі критичної температури ( $T_{кр}$ ) і критичного об'єму ( $V_{кр}$ )

Відзначимо, що за наявності у системі критичних точок поняття фази набуває певної умовності і неможливо в усіх випадках вказати, що є однією фазою, а що іншою. Строго кажучи, ідентифікувати дві різні фази можна лише тоді, коли вони існують одночасно, стикаючись одна з одною, тобто у точках, що лежать на кривій рівноваги.

Критична точка може мати місце лише для тих фаз, відмінність параметрів яких має кількісний характер, наприклад, «рідина – газ». Критичні точки не спостерігаються у тих випадках, коли відмінність фаз якісна, наприклад: «рідина – тверде тіло», полі-

морфні перетворення у твердому тілі, в результаті яких виникають структури з різними типами кристалічних ґраток. Для систем з якісно різними фазами криві рівноваги можуть йти на нескінченність або обмежуватися кривими рівноваги з третьою фазою.

## 2.4. Поліморфізм

Поліморфізмом називається явище, за якого тверде тіло може існувати в декількох кристалічних модифікаціях. При розгляді поліморфізму зазвичай виділяють два типи можливих процесів. Ентропічні процеси – це така взаємодія фаз, за якої можливе їх співіснування у стабільному стані. У цьому випадку перетворення однієї фази в іншу може бути взаємнооборотним, а рівновага між ними має бути динамічною.

Монотопічні процеси – це такі взаємодії, за яких одна з твердих фаз знаходиться в нерівноважному стані і фазова рівновага між кристалічними модифікаціями може бути лише метастабільною. Під час таких процесів жодної стійкої рівноваги між фазами не існує, оскільки одна з фаз завжди рівноважна, а інша – метастабільна. Відповідно не існує і кривої перетворення однієї фази в іншу. У метастабільній фазі геть відсутня область на фазовій діаграмі, в якій вона була б термодинамічно стійкою.

Розділення поліморфізму на оборотні та необоротні перетворення не завжди виявляється однозначним, тому що оборотність процесу залежить від умов, за яких відбувається зміна фазового стану. Тому опис поліморфних перетворень на основі критерію оборотності фазових переходів часто виявляється недоцільним. Для дослідження поліморфних перетворень більш зручним виявляється використовувати термодинамічні співвідношення.

Так, згідно з термодинамічними міркуваннями, представленими вище, хімічний потенціал поліморфних модифікацій в точці фазової рівноваги має бути однаковий для обох фаз, що існують у системі.



На рис. 2.6 наведена температурна залежність хімічного потенціалу для системи, в якій реалізуються енатропічні фазові переходи. У ній можливе існування двох кристалічних і однієї рідкої фази. Стабільність тієї чи іншої фази у разі поліморфних перетворень також буде визначатися мінімумом хімічного потенціалу. Так, до температури  $T_{12}$  термодинамічно стабільною буде фаза  $\xi_1$ , в інтервалі температур  $T_{12} < T < T_{23}$  мінімум хімічного потенціалу буде мати фаза  $\xi_2$ , а за подальшого нагрівання енергетично вигідною виявиться стабілізація рідкої фази. Як бачимо (рис. 2.6), в системі є точка, в якій хімічні потенціали обох твердих фаз дорівнюють один одному. Саме в цій точці можливе співіснування двох твердих фаз, а фазовий перехід між ними має оборотний характер.

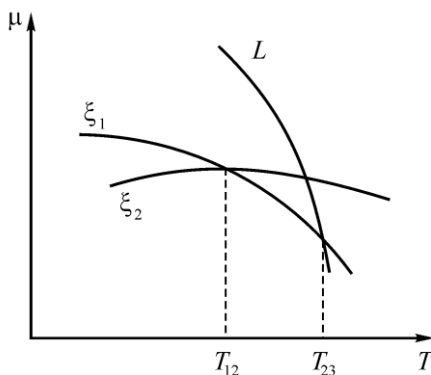


Рис. 2.6. Залежність хімічного потенціалу від температури для різних фаз у системі з можливістю поліморфних перетворень ( $\xi_1$ ,  $\xi_2$  – кристалічні модифікації,  $L$  – рідка фаза)

Приклад залежності хімічного потенціалу від температури для термодинамічної системи з монотопічними перетвореннями представлений на рис. 2.7. Можна бачити, що криві температурної залежності хімічного потенціалу кожної з твердих фаз у розглянутому інтервалі температур не перетинаються між собою. Безпосередній фазовий перехід між двома кристалічними модифікаціями виявляється неможливим, а поліморфне перетворення здійснюється за допомогою рідкої фази. Очевидно, що в цьому випадку термодинамічно стабільне співіснування двох кристаліч-

них модифікацій неможливе. Проте, ці фази можуть існувати в системі одночасно, якщо одна з них буде присутня в метастабільному стані.

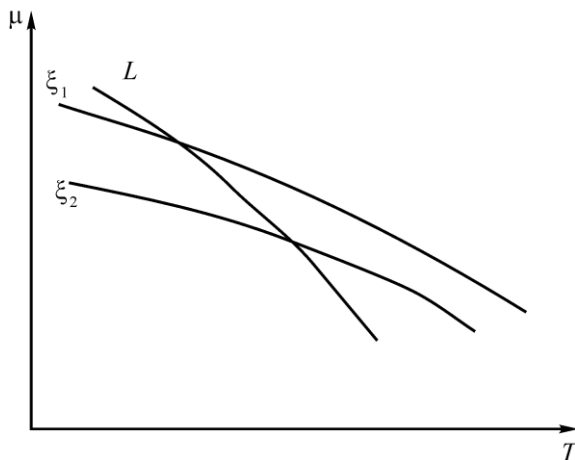


Рис. 2.7. Залежність хімічного потенціалу від температури для різних фаз у системі з можливістю поліморфних перетворень у термодинамічній системі з монотопічними процесами ( $\xi_1$ ,  $\xi_2$  – кристалічні модифікації,  $L$  – рідка фаза)

Таким чином, застосування термодинамічного підходу дозволяє поширити багато з результатів, отриманих раніше для більш простих фазових переходів (наприклад, випаровування – конденсація, плавлення – кристалізація) на випадок поліморфних перетворень.

## 2.5. Принцип Ле Шательє – Брауна

Подібно до того, як у механічних системах зовнішній вплив викликає процеси, які прагнуть компенсувати цей вплив (згадайте третій закон Ньютона), спроба зміни стану термодинамічної системи також супроводжується аналогічними явищами.

Як приклад розглянемо ситуацію, представлену на рис. 2.8. Нехай ми знаходимося в точці фазової рівноваги, яка відповідає температурі  $T_0$ .

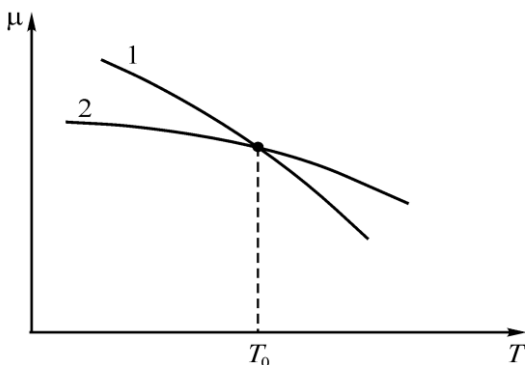


Рис. 2.8. Залежність хімічного потенціалу від температури для термодинамічної системи, в якій можуть існувати дві фази

Тепер розглянемо, що буде відбуватися в системі, якщо ми в межах ізобарного процесу спробуємо змінити температуру в даній системі. Повний диференціал термодинамічного потенціалу визначається виразом:

$$d\mu = -SdT + vdP.$$

Відповідно його часткова похідна за постійного тиску дорівнює

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -S. \quad (2.10)$$

У свою чергу ентропія в термодинаміці може бути визначена виразом:

$$S = \int \frac{\delta Q}{T},$$

де  $\delta Q$  – елементарна кількість теплоти, отримана системою.

Таким чином, вираз (2.10) дозволяє зробити висновок, що утворення фази, яка виявиться термодинамічно стабільною за більш високих температур, буде відбуватися з поглинанням тепла.

Подібні міркування можна провести і для випадку ізотермічної зміни тиску в системі. Так, нехай залежність хімічного потен-

ціалу від тиску має вигляд, представлений на рис. 2.9. Ситуація, представлена на рисунку, реалізується, наприклад, для фазових переходів «рідина – кристал» і «пара – рідина». Знову дослідимо процеси, що відбуваються в системі під час спроби ізотермічно вивести її зі стану фазової рівноваги. У цьому випадку часткова похідна хімічного потенціалу буде дорівнювати питомому об'єму:

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = v. \quad (2.11)$$

Із (2.11) випливає, що за більш низького тиску термодинамічно стабільною фазою буде та, яка має більший питомий об'єм.

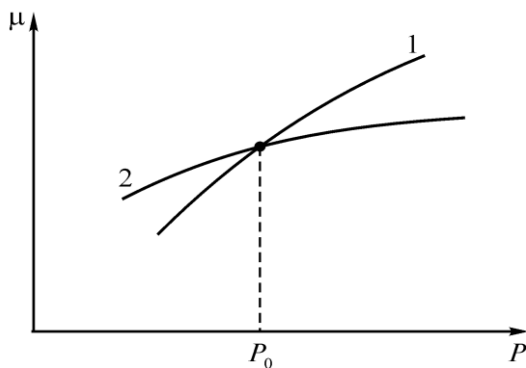


Рис. 2.9. Залежність хімічного потенціалу від тиску для термодинамічної системи, в якій можуть існувати дві фази

Таким чином, на цих прикладах ми бачимо, що під час спроби вивести систему зі стану термодинамічної рівноваги в ній виникнуть процеси, що перешкоджають зовнішньому впливу. Збільшення температури супроводжується поглинанням тепла в системі, а зниження тиску – зростанням об'єму.

Зазначена закономірність, яка називається принципом Ле Шательє – Брауна, має надзвичайно загальний характер і може бути застосована не тільки в рамках термодинаміки (див., наприклад, [29]). Цей принцип дозволяє передбачити напрямок процесів, що відбуваються у тій чи іншій системі, в разі, якщо на неї здійснюється зовнішній вплив, що виводить систему зі стану стійкої рівноваги.

## 2.6. Правило фаз Гіббса

$$\begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_1^2 = \mu_1^3 = \dots = \mu_1^n \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2 = \mu_2^3 = \dots = \mu_2^n \\ &\vdots \\ \mu_k^1 &= \mu_k^2 = \mu_k^3 = \dots = \mu_k^{(n)} \end{aligned}$$

До цього числа незалежних змінних, що визначають стан одного компонента, необхідно додати ще дві, які відповідають за тиск і температуру, загальні для всієї системи. Таким чином, число незалежних змінних у термодинамічній системі, яка містить  $k$  компонентів, що знаходяться у стані стійкої рівноваги, дорівнює  $(k - 1) + 2$ .

Оскільки ми маємо  $n$  фаз у системі, то загальне число незалежних змінних, які потрібні для її опису, дорівнює  $n(k - 1) + 2$ . Загальне ж число наявних у нас рівнянь дорівнює  $k(n - 1)$ , відповідно, щоб система не була внутрішньо суперечливою, необхідне виконання нерівності

$$k(n - 1) \leq n(k - 1) + 2,$$

яка спрощується до такого вигляду:

$$n \leq k + 2.$$

Отриманий вираз, з якого випливає, що число можливих фаз у системі не більше ніж на два перевищує число наявних у ній компонентів, називається правилом фаз Гіббса.

## **Розділ 3. Термодинаміка процесів у зразках малих розмірів**

### **3.1. Зміна умов фазової рівноваги для зразків малих розмірів (Фазовий розмірний ефект)**

Термодинамічний опис, представлений вище, відповідає випадку масивних зразків, для яких вплив поверхневих атомів, що знаходяться в особливому енергетичному положенні, нехтовно малий. Але в разі зразків малих розмірів вплив приповерхневих атомів істотно зростає. Однак точне врахування вкладу цих атомів у властивості наночастинок виявляється дуже складним. У той же час багато розмірних ефектів можуть бути добре описані шляхом модифікації термодинамічних міркувань, придатних для масивного стану, і введення відповідних поправок, які враховують енергетичні особливості поверхневих атомів.

Експериментальні дані та теоретичний аналіз показують, що для зразків малих розмірів може спостерігатися не тільки зміщення ліній фазових діаграм, але і зміна їх вигляду. При цьому у разі, якщо отримання зразків виконується із досить малими швидкостями і за температур, що забезпечують достатню дифузійну рухливість атомів, стійкою в наноструктурах (втім, як і в масиві) буде фаза, яка має меншу вільну енергію.

Під час розгляду фазових переходів у попередньому розділі ми ніяк не враховували характерний розмір системи, і відповідно, розмір не увійшов в отримані співвідношення. По суті, це було результатом припущення, що розмір системи досить великий,

щоб внеском поверхонь, що розділяють фази, можна було знехтувати. Далі ми покажемо, що саме врахування внеску цих поверхонь зумовлює появу доданків, які залежать від характерного розміру системи.

Дійсно, вільну енергію системи, що складається з частинки обмеженого розміру, можна записати у такий спосіб:

$$\tilde{F} = F_v V + \sigma A, \quad (3.1)$$

де  $F_v$  – об'ємна складова вільної енергії, нормована на одиницю об'єму,  $V$  – об'єм частинки,  $A$  – площа її поверхні, а  $\sigma$  – вільна енергія одиниці поверхні частинки (поверхнева енергія) на межі «досліджувана частинка – середовище» (наприклад, «частинка – вакуум» або «частинка – матриця»).

Строго кажучи, у виразі (3.1) мають бути присутніми складові, що відповідають за внесок у вільну енергію системи різних домішок, гравітаційних і електромагнітних полів тощо. Однак для спрощення в даному розгляді будемо враховувати лише наявність об'ємної і поверхневої складових вільної енергії.

З огляду на те, що енергія є адитивною величиною, для подальшого аналізу вираз (3.1) слід нормувати, наприклад, на об'єм (або масу, моль, атом).

$$F = \frac{\tilde{F}}{V} = F_v + \frac{\sigma A}{V}, \quad (3.2)$$

Оскільки площа залежить від характерного розміру  $d$  в квадратичному степені  $A \propto d^2$ , а об'єм – у кубічному  $V \propto d^3$ , другий доданок у співвідношенні (3.2) виявляється пропорційним  $1/d$ .

Наявність гіперболічної залежності від характерного розміру і обумовлює те, що в зразку малих розмірів можуть не тільки змінюватися температури фазових переходів, а й стабілізуватися фази, нестабільні в масивному стані.

Розглянемо систему, в якій можливе утворення двох різних фаз, для яких справедлива нерівність:  $F_{v1} < F_{v2}$  ( $F_{v1}$  і  $F_{v2}$  – об'ємні складові вільної енергії першої і другої фаз, відповідно). У разі,



якщо вклад поверхневої складової дуже малий, стабільною буде перша фаза (рис. 3.1а). Врахуємо внесок поверхневого доданка. Якщо  $\sigma_1 > \sigma_2$ , то починаючи з деякого відношення площі межі розділу фази до її об'єму, може виявитися так, що за рахунок члена  $\sigma A/V$  енергетичний баланс системи зміниться. Тобто, незважаючи на нерівність  $F_{v1} < F_{v2}$ , співвідношення вільних енергій двох фаз перейде до виду  $F_1 > F_2$  і термодинамічно стабільною вже виявиться друга фаза (рис. 3.1б).

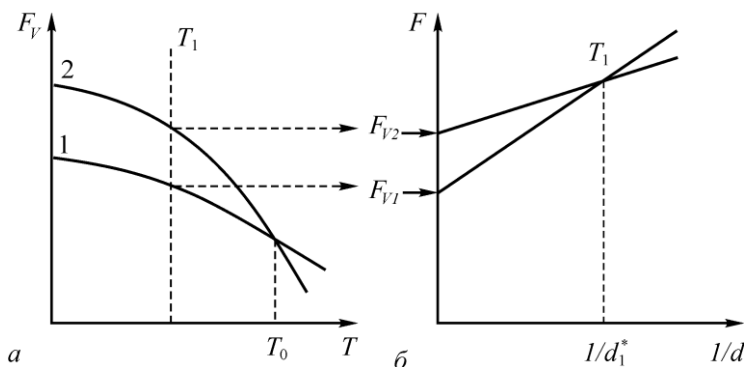


Рис. 3.1. Залежність вільної енергії фаз 1 і 2 від температури для масивних зразків (а) і від характерного розміру для малих зразків (б) за деякої фіксованої температури  $T_1$

З умови рівності вільних енергій фаз

$$F_{v1} + \left( \frac{\sigma A}{V} \right)_1 = F_{v2} + \left( \frac{\sigma A}{V} \right)_2 \quad (3.3)$$

може бути знайдений критичний розмір, за умови досягнення якого відбувається стабілізація фази, нестабільної в масивному стані.

Припустимо тепер, що перехід до нанорозмірних систем викликав малу зміну температури фазового переходу. Будемо вважати, що об'ємна складова вільної енергії не залежить від розміру, і приймемо до уваги очевидні термодинамічні співвідношення

$$dF = -SdT - PdV, \text{ а } \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S, \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P. \quad (3.4)$$

У припущенні, що вільна енергія в нашому випадку залежить лише від температури і замінюючи малі прирости нескінченно малими (похідними), різницю вільних енергій першої та другої фаз можна записати у такий спосіб:

$$\begin{aligned} F_{v2} - F_{v1} &= [F_{v2}(T) - F_{v2}(T_0)] - [F_{v1}(T) - F_{v1}(T_0)] \approx \\ &\approx -\frac{\partial F_{v2}}{\partial T}(T_0 - T) + \frac{\partial F_{v1}}{\partial T}(T_0 - T), \end{aligned}$$

де  $T_0$  – рівноважна температура фазового переходу в масивному стані, що відповідає рівності  $F_{v1} = F_{v2}$ .

Звідси, використовуючи наведені вище співвідношення для похідних (3.4), отримаємо

$$F_{v2} - F_{v1} = S_2(T_0 - T) - S_1(T_0 - T) = (S_2 - S_1)(T_0 - T).$$

Стрибок ентропії під час фазового переходу можна знайти з виразу для теплового ефекту реакції (2.4)

$$q = T(S_2 - S_1).$$

З огляду на це різниця об'ємних складових вільних енергій фаз набуває такого вигляду:

$$F_{v2} - F_{v1} = \frac{q}{T_0}(T_0 - T). \quad (3.5)$$

Якщо припустити, що об'єм і площа поверхні тіла змінюються під час фазового переходу незначною мірою (тобто розмірний ефект обумовлений виключно зміною поверхневої енергії), то із (3.3) можна записати

$$F_{v2} - F_{v1} = \left( \frac{\sigma A}{V} \right)_1 - \left( \frac{\sigma A}{V} \right)_2 = (\sigma_1 - \sigma_2) \frac{A}{V}. \quad (3.6)$$

Остаточно, прирівнюючи співвідношення (3.5) и (3.6), отримаємо умову рівноваги фаз у вигляді:

$$(\sigma_1 - \sigma_2) \frac{A}{V} = \frac{q}{T_0}(T_0 - T). \quad (3.7)$$

Рівняння (3.7) дозволяє визначати зміну температур фазових переходів у зразках малих розмірів. Тут  $q$  має сенс прихованої теплоти переходу, нормованої на об'єм.

Отриманий вираз (3.7) можна переписати у вигляді, що традиційно використовується в літературі

$$\Delta\Omega \frac{K}{d} = \frac{q}{T_0} (T_0 - T), \quad (3.8)$$

де  $d$  – це характерний розмір зразка,  $K$  – коефіцієнт форми,  $\Delta\Omega$  – зміна поверхневої енергії під час фазового переходу.

Для зразків простих геометричних форм коефіцієнт форми легко може бути знайдений зі співвідношення об'єму і площі поверхні об'єкта.

Так, для сферичних частинок

$$\frac{A}{V} = \frac{\pi d^2}{(1/6)\pi d^3} = \frac{6}{d} = \frac{K}{d},$$

приймаючи за характерний розмір їх діаметр  $d$ , отримуємо  $K = 6$ .

Для відрізка довжиною  $l$  нескінченної нитки

$$\frac{A}{V} = \frac{\pi dl}{(1/4)\pi d^2 l} = \frac{4}{d} = \frac{K}{d},$$

звідки  $K = 4$ , а  $d$  має сенс діаметра нитки.

У випадку нескінченної тонкої плівки для довільної ділянки розміром  $a \times b$  можна записати

$$\frac{A}{V} = \frac{2ab}{abh} = \frac{2}{h} = \frac{K}{d}.$$

Отже, в цьому випадку коефіцієнт форми дорівнює двом, а характерний розмір має зміст товщини плівки  $h$ . Поява двійки у виразі для площі плівки обумовлена тим, що вона має дві поверхні («верхню» і «нижню»).

Зокрема, зі знайдених співвідношень випливає, що однакові зміни температур фазових переходів для сферичних частинок

і тонких плівок будуть спостерігатися в тому випадку, якщо для їх характерних розмірів виконується співвідношення  $d = 3h$ .

### **3.2. Експериментальні дослідження розмірного ефекту плавлення**

Розмірна залежність температури плавлення була теоретично передбачена на самому початку XX століття. А її експериментальне спостереження для металевих частинок виявилось можливим лише через 50 років [30]. На сьогодні розмірна залежність температури плавлення для однокомпонентних наночастинок є добре відомим явищем, для тлумачення якого застосовуються різні теоретичні моделі, найпростіша з яких описана вище. За допомогою різних методик (*in situ* електронна мікроскопія, електронографія, кінетика випаровування, нанокалориметрія тощо) отримані надійні результати по зниженню температури плавлення наночастинок різних металів. Відомості про ці дослідження можна знайти у монографіях і оглядах [1–20]. У цьому розділі ми зупинимося на деяких особливостях розмірних ефектів у більш складних структурах на основі конденсованих плівок.

Дослідження розмірної залежності температури плавлення може здійснюватися як шляхом *in situ* дослідження частинок в електронному мікроскопі, так і шляхом вивчення осаджених конденсатів. В останньому випадку використовуються суцільні й острові плівки різної товщини, осажені протягом одного експерименту на протягну металеву підкладку. При цьому одна плівка має велику товщину і використовується як контрольна, а ще одна або кілька інших плівок мають товщину, за якої варто очікувати прояву розмірної залежності температури плавлення. Після завершення конденсації уздовж підкладки створювався градієнт температур таким чином, щоб в одній її частині (на гарячому кінці) температура перевищувала температуру плавлення досліджуваного металу в масивному стані, у той час як протилежний кінець примусово охолоджувався. Внаслідок того, що плавлення змінює морфологію плівок (особливо добре ця зміна проявляється

ся для металів на інертній підкладці) електронно-мікроскопічне і часто навіть візуальне спостереження дозволяє виявити межу плавлення. Наявність на тій самій підкладці товстого шару з точно відомою температурою плавлення (реперна точка) дозволяє визначати температури плавлення тонких шарів із точністю до 0,1 К. На рис. 3.2 як приклад, що ілюструє диференційний метод дослідження розмірної залежності температури плавлення, наведено рисунок з монографії [20], на якому зображено фрагмент підкладки з плівками різної товщини.

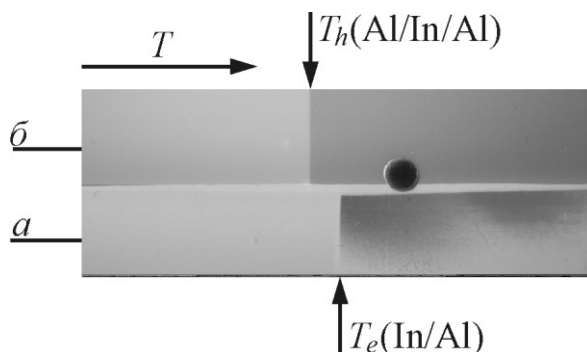


Рис. 3.2. Фотографія шаруватих плівок на підкладці з градієнтом температури: система  $Al/In$ , яка складається з товстих плівок (а), і система, що складається з плівки індію товщиною 25 нм між товстими плівками алюмінію ( $Al/In/Al$  – б)) [20]

Суттєвий інтерес дослідників на сьогодні привертають евтектичні системи. Такі об'єкти мають строго визначену температуру фазового переходу і значною мірою подібні до однокомпонентних частинок. Багато з них мають важливе прикладне значення і широко використовуються у сучасних технологіях.

Експериментально вивчення розмірної залежності евтектичної температури може виконуватися за допомогою різних підходів. Так, використання *in situ* дифракційних методик дозволяє за допомогою прямих електроннографічних спостережень зареєструвати момент, за якого в системі зникають відображення від площин кристалічної ґратки, тобто в результаті плавлення руйнується кристалічна структура твердої фази.

Ще один метод дослідження розмірної залежності температури евтектичного переходу використовує морфологічний критерій, який ґрунтується на припущенні, що форма частинок, конденсованих у тверду фазу, і таких, які зазнали плавлення, має відрізнятися від тих, які в процесі термічного впливу весь час залишалися в кристалічному стані. Застосування такого підходу дозволяє проводити вивчення розмірних залежностей в зразках, отриманих методом змінного складу і змінного стану, що значно підвищує достовірність результатів і спрощує проведення досліджень.

Зауважимо, що під час дослідження розмірної залежності температури евтектичного плавлення отриманий досить цікавий результат. Спочатку зі зменшенням характерного розміру температура евтектичного плавлення бінарного сплаву закономірно знижується. Однак, починаючи з деякого розміру, який отримав назву критичного, евтектичне плавлення взагалі перестасе спостерігатися. Виявлене явище було пояснене тим, що за розміру менше критичного, присутньої в частинці речовини виявляється недостатньо для формування сплаву евтектичної концентрації [31, 32].

Відзначимо, що розмірні ефекти, пов'язані з фазовим переходом, можуть мати досить великі значення за абсолютною величиною. Так, у контактній парі Ag/Ge температура, за якої відбувається обумовлене евтектичним плавленням повне зникнення кристалічного срібла, знижується від 650°C у масивних зразках до 200°C у зразках розміром менше 2 нм [33]. У той же час, як правило, такі ефекти спостерігаються лише для досить малих об'єктів. Однак у деяких випадках розмірні ефекти температури плавлення можуть спостерігатися і в досить масивних зразках і обумовлені їх внутрішньою структурою.

Такі явища називають внутрішнім розмірним ефектом, і їх можна спостерігати в полікристалічних плівках легкоплавких металів [34–36]. Очікувана величина такого ефекту відносно неве-

лика, тому для його дослідження виявляється зручним використовувати метод зразків змінного стану, який полягає в наступному. Спочатку на протягну металеву, полікорову (вакуумнощільна корундова кераміка) або скляну пластинку шляхом випаровування з вольтової дуги осаджується шар аморфного вуглецю, який виконує роль аморфної підкладки. Після цього конденсується плівка досліджуваного металу необхідної товщини (0,5–10 мкм). Після завершення конденсації уздовж підкладки створюється градієнт температур, який, залежно від використовуваного підкладкотримача, становить від 2 до 10 К/мм. Після цього зразки охолоджуються в вакуумі до кімнатної температури і витягаються з вакуумної камери. Оскільки температура плавно змінюється уздовж підкладки за допомогою растрових електронно-мікроскопічних досліджень змін морфології зразка, можна реєструвати температурні особливості, вимірювані долями градуса. Як реперну точку можна використовувати температуру повного плавлення матеріалу плівки, яка для зразків таких товщин збігається з табличною температурою плавлення. В даному методі використовується морфологічний критерій, аналогічний тому, який застосовується і під час дослідження розмірного ефекту евтектичної температури. Так, в області плівки, яка зазнала плавлення, мають спостерігатися частинки практично сферичної форми. У той же час плівка такої товщини (в цих експериментах використовувалися мікронні плівки) нижче температури плавлення залишається суцільною.

На рис. 3.3 наведені електронно-мікроскопічні знімки плівок Pb/C і Sn/C на підкладці з градієнтом температур. Видно, що між повністю розплавленим і кристалічним зразком є перехідна зона, форма острівців в якій вказує на те, що в цій області метал зазнав часткового плавлення.

Кількісно оцінити ефект часткового плавлення можна шляхом побудови графіків температурної залежності коефіцієнта заповнення підкладки плівкою. На рис. 3.4 наведені такі залежності для Sn/C

і Pb/C [34, 35]. Видно, що коефіцієнт заповнення закономірно зменшується для розплавлених зразків. Однак це зменшення відбувається поступово у помітному температурному інтервалі.

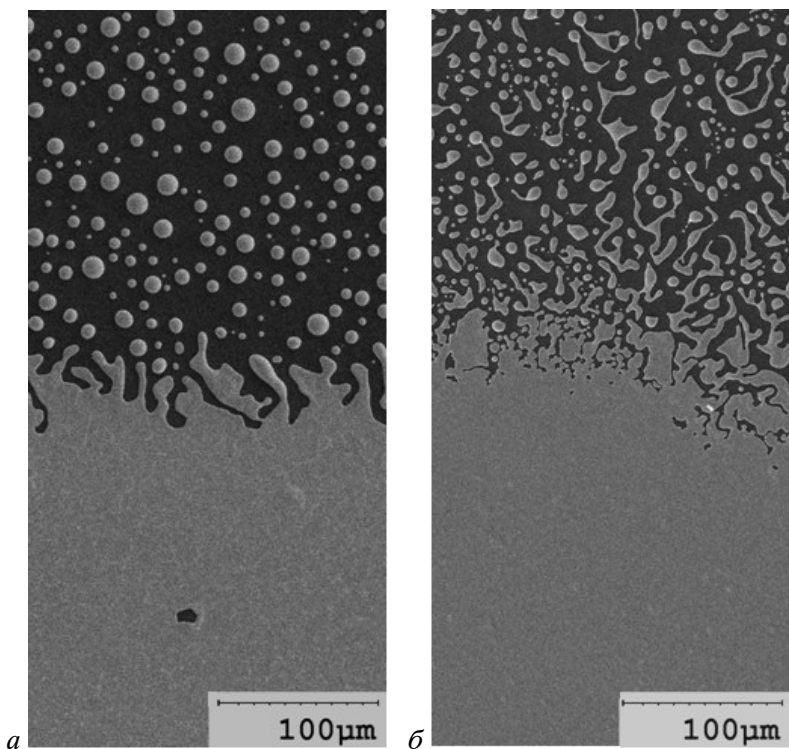


Рис. 3.3. Растрові електронно-мікроскопічні знімки плівок Pb/C (а) і Sn/C (б) на підкладці з градієнтом температур [34, 35]

Незважаючи на те, що температурна ширина таких перехідних зон зазвичай становить всього близько 0,5 К, ефект, що спостерігається, потребує пояснення. Відзначимо, що рушійною силою звичайного розмірного ефекту температури плавлення є енергетичний вииграш, який обумовлений тим, що поверхнева енергія твердої фази дещо більша, ніж рідкої. Оскільки під час плавлення поверхня твердої частинки змінюється на менш енергоємну рідку, наявність такої надмірної енергії забезпечує зниження температури плавлення наночастинок.



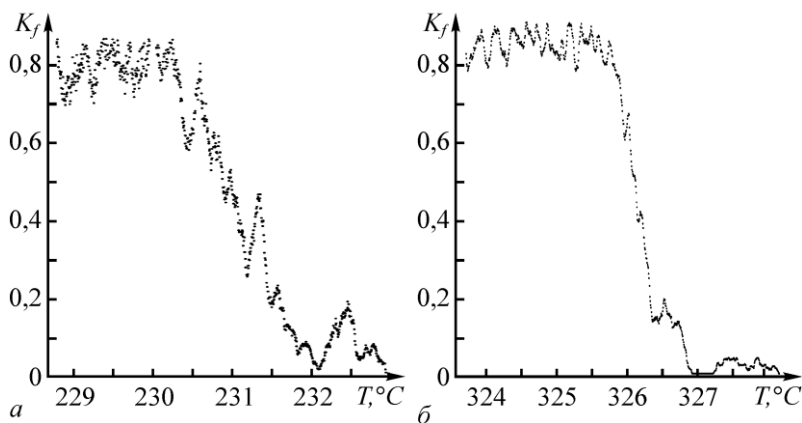


Рис. 3.4. Залежність коефіцієнта заповнення від температури для плівок Sn/C (а) і Pb/C (б) [34, 35]

Аналогічне явище має місце і у вищезгаданих зразках, у яких спостерігається внутрішній розмірний ефект. Тільки в цьому випадку як рушійна сила виступає надлишкова енергія, пов'язана з межами кристалічних зерен, наявних у плівках. На рис. 3.5 наведені растрові електронно-мікроскопічні знімки плівок свинцю й олова на вуглецевій підкладці, на яких видно, що досліджувані металеві плівки складаються з безлічі зерен.

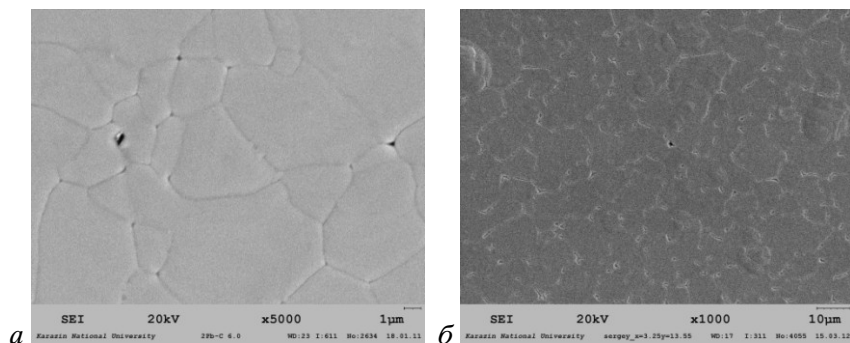


Рис. 3.5. Електронно-мікроскопічні знімки плівок свинцю (а) і олова (б) на підкладці аморфного вуглецю. Міжзеренні межі в плівках спостерігаються завдяки процесам термічного травлення [34, 35]

Під час плавлення плівки сітка міжзеренних меж зникає, а пов'язана з ними надлишкова енергія також буде стимулювати зниження температури фазового переходу. При цьому, оскільки розміри кристалітів у зразку лежать у широкому інтервалі значень, а також тому, що енергетичні характеристики меж визначаються місцевими особливостями орієнтації кристалітів, плавлення суцільних полікристалічних плівок металів виявляється розмитим у деякому температурному інтервалі.

Оскільки в даному випадку внутрішній розмірний ефект визначається розміром кристалітів, варіювання цього параметра дозволяє контрольованим чином змінювати величину інтервалу плавлення полікристалічних плівок. Для керування розміром кристалітів можна використовувати різні методики. Зокрема, результати великої кількості досліджень свідчать про те, що морфологія плівок багато в чому визначається температурою, за якої здійснюється їх конденсація. Більш дисперсні системи утворюються в тому випадку, якщо дифузійні процеси виявляються уповільненими, чого можна досягти зменшенням температури підкладки. Із застосуванням такого методу в роботі [35] була отримана залежність температурної ширини інтервалу плавлення  $\Delta T$  від середнього розміру зерна  $r$  (рис. 3.6а). Видно (рис. 3.6б), що  $\Delta T$  практично лінійно залежить від величини  $1/r$ , тобто від зворотного середнього розміру кристалітів.

Відповідна модернізація виразів, що використовуються для опису звичайного розмірного ефекту плавлення, дозволяє використовувати внутрішній розмірний ефект (за умови незалежного вимірювання розмірів кристалітів) для визначення енергії міжзеренних меж ( $\sigma_b$ ). Вираз, що описує розмиття температури плавлення, має вигляд:

$$\sigma_b = \frac{2\Delta T\lambda_V A}{T_s L},$$

де  $L$  – довжина міжзеренних меж, а  $\lambda_V$  – нормована на об'єм прихована теплота плавлення.

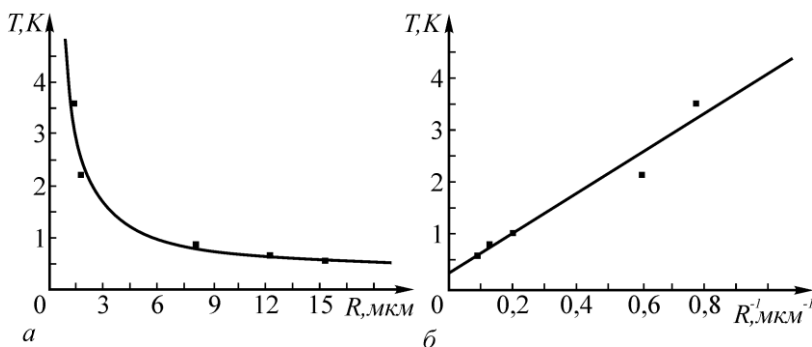


Рис. 3.6. Залежність ширини інтервалу плавлення полікристалічних плівок свинцю на аморфній вуглецевій підкладці від середнього розміру кристалітів (а) і їх зворотного розміру (б) [35]

Визначене таким чином значення середньої енергії міжзеренних меж становить  $270 \text{ мДж/м}^2$  і  $140 \text{ мДж/м}^2$  для плівок свинцю й олова, відповідно, і знаходиться у хорошій відповідності з існуючими в літературі даними.

Ще один прояв внутрішнього розмірного ефекту може бути обумовлений не наявністю міжзеренних меж в однокомпонентних полікристалічних плівках, а існуванням межі розділу між окремими шарами багатошарових структур.

Для спостереження за цим явищем також можна скористатися методом зразків змінного стану. Однак виявляється зручним, окрім створення вздовж підкладки температурного градієнта, сформувати на ній кілька плівок, що відрізняються структурою. Наприклад, одна з плівок складається з великого числа шарів і служить для спостереження розмірного ефекту. Друга плівка включає всього два шари з тією самою загальною товщиною і застосовується як контрольна.

На зображеннях, отриманих під час сканування підкладок з двома плівками – контрольної двошарової і досліджуваної шаруватої плівкової системи (рис. 3.7), добре видно межі, що виникають на підкладці за певної температури. Наявність таких меж вказує на різну морфологічну структуру конденсатів, що у свою чергу зумовлює різницю у відображенні і розсіянні видимого світ-

ла. Дослідження підкладок у растровому електронному мікроскопі показали, що вище межі (за температурою) плівка складається зі сферичних частинок, що свідчить про її плавлення. Для такої мікроструктури притаманне дифузне розсіювання світла. Нижче межі, у холодній області підкладки, плівка суцільна полікристалічна, що забезпечує практично дзеркальне відображення. Межа між розплавленою і кристалічною частинами, як для контрольної, так і для досліджуваної плівки має кінцеву ширину, утворюючи перехідну зону в деякому температурному інтервалі. Температурна ширина цієї зони у багатошарових плівках перевищує ту, яка спостерігається у контрольних зразках.

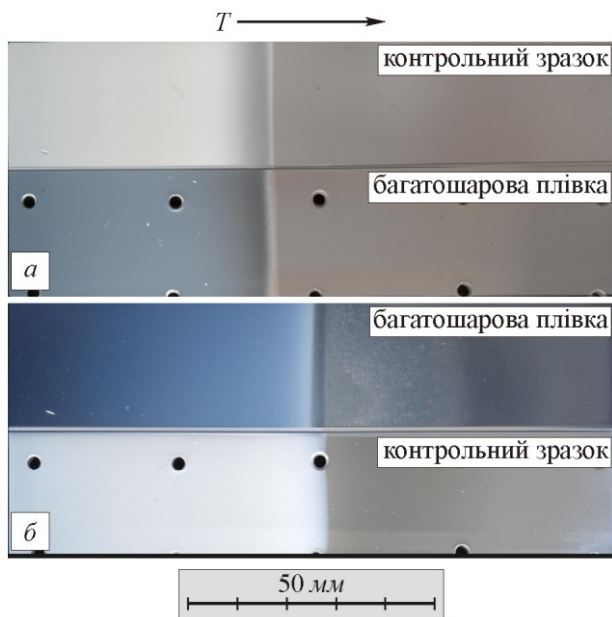


Рис. 3.7. Фотографії підкладок, що містять контрольні плівки і високодисперсні зразки контактних систем  $\text{Bi/Sn(a)}$  і  $\text{Pb/Sn(b)}$ . Добре видно, що ширина межі, яка розділяє кристалічні і розплавлені ділянки плівок, істотно більша для багатошарових структур

При цьому верхня межа перехідних зон для двошарових і багатошарових плівок збігаються за температурою і, мабуть, відповідають повному плавленню плівок. Нижня межа у багатошаро-

вих плівках розташована за помітно меншої температури, ніж у тестових зразках.

Електронно-мікроскопічні дослідження перехідної зони в багатошарових плівках дозволили встановити, що в ній відбувається часткове плавлення. На рис. 3.8а наведено мікрознімок, на якому добре видно, що в цій зоні круглі (такі, що розплавилися) частинки співіснують з безформними кристалічними. За цієї же температури контрольні зразки ще зберігають кристалічний стан (рис. 3.8б).

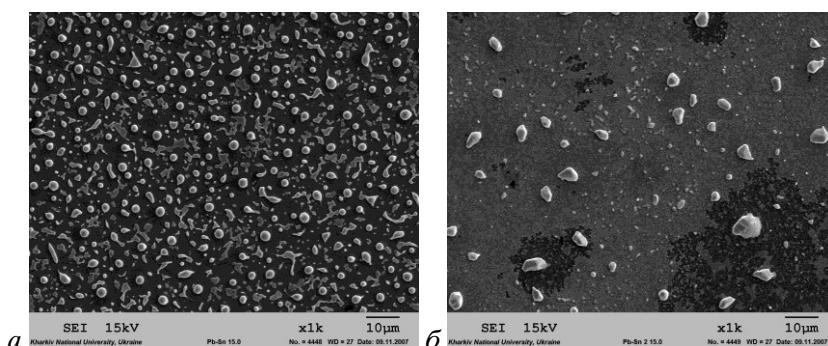


Рис. 3.8. Растрові електронно-мікроскопічні зображення багатошарової (а) і двошарової (б) плівок Pb/Sn, що відповідають нагріванню до температури 187°C

Рушійною силою зниження температури фазового переходу в цьому випадку виявляється межа між шарами плівок, з якою пов'язана надлишкова міжфазна енергія. Співвідношення для зниження температури плавлення багатошарової системи, що складається з шарів компонентів А і В, які чергуються між собою, може бути отримане в рамках теорії фазового розмірного ефекту, розглянутого вище в розділі 3.1. З урахуванням структури досліджуваної системи вираз (3.8) може бути перетворено до такого вигляду:

$$\frac{\Delta T}{T_s} \approx \frac{\sigma_A + \sigma_B + \sigma_{AB}(N_c - 1) - 2\sigma_\ell}{\frac{N_c}{2}(d_A + d_B)\lambda},$$

де  $\sigma_A$ ,  $\sigma_B$ ,  $\sigma_{AB}$  – поверхневі енергії вільних поверхонь компонентів А і В і їх межі, відповідно, а  $\sigma_\ell$  – поверхнева енергія рідкої фази на основі компонентів А і В з урахуванням їх концентрацій,  $N_c$  – загальне число шарів компонентів А і В товщиною  $d_A$  і  $d_B$ ,  $\lambda$  – питома теплота плавлення, нормована на одиницю об'єму.

Цей вираз можна представити таким чином:

$$\frac{\Delta T}{T_s} = \frac{\sigma_A + \sigma_B - 2\sigma_\ell}{\frac{N_c}{2}(d_A + d_B)\lambda} + \frac{(N_c - 1) \cdot \sigma_{AB}}{\frac{N_c}{2}(d_A + d_B) \cdot \lambda}.$$

Оцінки показують, що за великих значень  $N_c$  першим доданком у цьому виразі можна знехтувати. У другому доданку можна знехтувати величиною  $1/N_c$  порівняно з одиницею. Тоді відносне зниження температури евтектичного плавлення в шаруватій плівковій системі ...А/В/А/В... за рахунок впливу міжфазної поверхневої енергії межі А/В може бути записане у такий спосіб:

$$\frac{\Delta T}{T_s} \approx \frac{2\sigma_{AB}}{(d_A + d_B)\lambda}.$$

В отриманому виразі відомі або визначаються експериментально всі величини, крім міжфазної енергії  $\sigma_{AB}$ . Відповідно, отримані результати можуть бути використані для її визначення:

$$\sigma_{AB} \approx \frac{1}{2}(d_A + d_B)\lambda \frac{\Delta T}{T_s}.$$

Використовуючи табличні значення прихованої теплоти плавлення та експериментальні величини температурної ширини перехідних зон, з цього виразу отримуємо, що для багатошарових плівок значення міжфазної енергії межі розділу шарів «олово – вісмут» дорівнює 33 мДж/м<sup>2</sup>, а «олово – свинець» – 45 мДж/м<sup>2</sup>. Відзначимо, що оскільки знайдені величини обчислені в рамках моделі потрійної точки, до них слід ставитися в першу чергу як до оціночних. Проте, визначена таким методом міжфазна енергія межі розділу шарів у плівках «олово – свинець» близька до вели-

чини енергії межі розділу «тверде тіло – рідина» в цій контактній парі, визначеної в інших експериментах. В цілому, отримані величини міжфазних енергій в системах «олово – вісмут» і «олово – свинець» мають значення, типові для контактних пар легкоплавких металів.

Деяке розширення інтервалу плавлення, що спостерігається в контрольних зразках, можна пояснити аналогічно тому, як це зроблено вище для одношарових полікристалічних плівок. Так, згідно з даними електронно-мікроскопічних досліджень середня площа кристалітів у двошарових плівках Pb/Sn складає приблизно  $0,1 \text{ мкм}^2$ . Цього вже достатньо для прояву відповідного внутрішнього розмірного ефекту. Однак проведення чисельних оцінок у двокомпонентних системах на даний момент видається проблематичним. Розрахунок значно ускладнюється тим, що в бінарних плівках присутні межі різних типів, кожна з яких здійснює свій власний внесок у розмиття процесу плавлення. Крім того, визначення взаємного розташування кристалітів у багатошарових плівках і ідентифікація їх меж за допомогою методів електронної мікроскопії є вкрай складним завданням. Таким чином, можна лише якісно констатувати, що основна рушійна сила розширення інтервалу плавлення двошарових плівок полягає у контактному плавленні межі розділу кристалітів різних шарів, що супроводжується відповідним виграшем у вільній енергії.

Відзначимо, що під час дослідження одношарових плівок встановлено, що розмір кристалітів у плівках свинцю, отриманих конденсацією на підкладки за кімнатної температури, має становити 10–15 мкм. Істотно менший розмір кристалітів у досліджуваних двошарових бінарних плівках з евтектичної концентрацією компонент, ймовірно, обумовлений формуванням у них евтектичних сплавів, для яких, як відомо, характерна дрібнодисперсна структура. Цей факт може бути використаний для пояснення механізму візуалізації лінії евтектики в методі зразків змінного складу і змінного стану [20].

### 3.3. Можливі типи фазових діаграм для малих зразків за наявності і відсутності в них поліморфізму в масивному стані

Раніше в розділі 3.1 ми отримали вираз (3.8) для зміни температури фазового переходу в зразках малих розмірів, який можна записати у такому вигляді, зручному для подальшого аналізу:

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{(\sigma_1 - \sigma_2)K}{q \cdot d}$$

( $q$  – прихована теплота фазового переходу  $1 \rightarrow 2$ , нормована на одиницю об'єму).

Бачимо, що зміна температури фазового переходу в малих частинках залежить від різниці поверхневих енергій старої та нової фаз, кожна з яких у свою чергу визначається середовищем, в якому знаходиться зразок. Таким чином, доцільно розглядати два крайніх випадки: частинка знаходиться в вакуумі, тобто в тому середовищі, в якому взаємодія мінімальна, і частинка знаходиться в матриці з матеріалу, що повністю змочується; в даному випадку реалізується максимальна взаємодія частинки і середовища. Очевидно, що в тому випадку, якщо ми розглядаємо частинку, впроваджену в матрицю, для спрощення розгляду слід вимагати, щоб будь-які фазові перетворення, які можуть відбуватися в матриці, здійснювалися далеко від температури фазового переходу в частинці, тобто від  $T_0 \pm \Delta T$ .

Оскільки значення поверхневої енергії на межі «частинка – вакуум» і «частинка – матриця» можуть істотно відрізнятися, перехід від вільних частинок до об'єктів у матриці може не лише змінити числове значення величини  $\Delta T$ , але і її знак.

Для прикладу розглянемо фазовий перехід «кристал – розплав». Оскільки поверхнева енергія вільної рідкої фази завжди менша ніж твердої, для даного фазового переходу безумовно виконується співвідношення  $\Delta\sigma = \sigma_s - \sigma_l \geq 0$  (індекси  $s$  і  $l$  позначають відповід-



но тверду і рідку фази). Тому значення величини  $\Delta T > 0$ , тобто температура фазового переходу зменшується для малих частинок порівняно з масивом. При цьому зменшення температури фазового переходу прямо пропорційне зворотному характерному розміру.

Абсолютно іншою буде поведінка частинки у повністю змочуваній матриці. У цьому випадку зміна поверхневої енергії може стати від'ємною  $\Delta\sigma = \sigma_s - \sigma_l \leq 0$  і, відповідно,  $\Delta T < 0$ . Таким чином, температура плавлення наночастинок виявиться вище масиву і буде лінійно зростати зі збільшенням їх зворотного характерного розміру.

Ситуація, багато в чому аналогічна фазовому переходу «кристал – розплав», має місце і під час поліморфних перетворень у твердому тілі. Як приклад розглянемо зразок, у якому в твердому стані є поліморфний перехід із ГЦК( $\alpha$ ) структури в ОЦК( $\beta$ ). З кристалографії відомо, що поверхнева енергія граней ГЦК структури менша, ніж у ОЦК (тобто  $\sigma_\alpha < \sigma_\beta$ ). Спочатку розглянемо вільні частинки. Нехай у масивному стані реалізується діаграма стану, представлена на рис. 3.9а. Відповідно до цієї діаграми бета фаза стабільна за більш низьких температур, ніж альфа фаза, а температура поліморфного перетворення, за якої перетинаються криві температурних залежностей об'ємної вільної енергії альфа і бета фаз, дорівнює  $T_0$ . Таким чином, у масивному стані за умови  $T < T_0$  буде стійка фаза  $\beta$ , а за умови  $T > T_0$  – фаза  $\alpha$ .

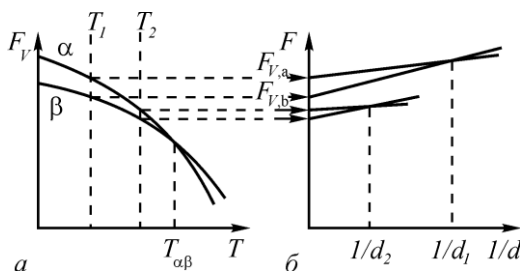


Рис. 3.9. Типові залежності вільної енергії від температури (а) і від розміру за постійної температури (б) для  $\alpha$ - і  $\beta$ -фаз

Припустимо для визначеності, що наші зразки являють собою сферичні частинки, і не будемо розглядати жодні складові вільної енергії, крім об'ємного і поверхневого доданків. Тоді вільна енергія кожної з фаз буде дорівнювати

$$F_{\alpha} = F_{v\alpha} + \frac{6\sigma_{\alpha}}{d} \quad \text{та} \quad F_{\beta} = F_{v\beta} + \frac{6\sigma_{\beta}}{d}. \quad (3.9)$$

Об'ємний доданок вільної енергії ( $F_v$ ) не змінюється під час фазового переходу. Для даної системи виконується нерівність  $\sigma_{\alpha} < \sigma_{\beta}$ , тому зі зменшенням розміру доданок  $6\sigma_{\alpha}/d$  буде зростати швидше, ніж  $6\sigma_{\beta}/d$ . Відповідно за умови переходу до малих об'єктів рівність вільних енергій фаз (3.9) досягається вже за температури, що не дорівнює  $T_0$ . Величина цієї нової температури фазового переходу буде визначатися значенням зворотного характерного розміру, тобто для кожного характерного розміру буде спостерігатися своя температура, за якої відбудеться фазовий перехід.

Врахування поверхневого доданка наочно представлено на рис. 3.9б в координатах « $F — 1/d$ ». На рисунку показані розмірні залежності вільних енергій фаз альфа і бета (3.9) за фіксованих значень температур  $T_1$  і  $T_2$ . Точки перетину графіків  $F_{\alpha}(1/d)$  і  $F_{\beta}(1/d)$  дозволяють визначити розміри частинок  $d_1$  і  $d_2$ , що відповідають рівноважному фазовому переходу за температур  $T_1$  і  $T_2$ . Використовуючи такі дані можна побудувати залежність температури фазового переходу від зворотного характерного розміру (рис. 3.10).

Можна спостерігати, що у межах зроблених припущень, зокрема, бета фаза в масивному стані стабільна за більш низьких температур, ніж альфа фаза, залежність  $T_{\alpha\beta}(d)$  у координатах « $T — 1/d$ » лінійна і температура фазового переходу зменшується зі зменшенням характерного розміру.

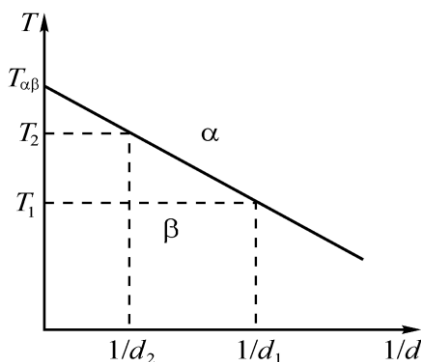


Рис. 3.10. Залежність температури  $\alpha$ - $\beta$  переходу від зворотного характерного розміру частинок для випадку, коли у масивних зразках  $\alpha$ -фаза стійка за високих температур

Якщо у даній системі, крім поліморфного перетворення альфа  $\leftrightarrow$  бета, можливе плавлення однієї з фаз, на наведеному вище графіку з'явиться додаткова крива, що відповідає цьому фазовому переходу, температура якого також залежить від розміру частинок. Відповідна діаграма у координатах « $T$  —  $1/d$ » наведена на рис. 3.11.

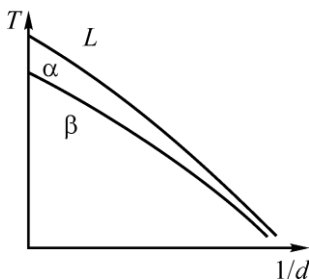


Рис. 3.11. Фазова діаграма для зразків малих розмірів за наявності у масивних зразках поліморфізму і фазового переходу «рідина – кристал». Діаграма відповідає випадку, коли у масивному стані за низьких температур виявляється стабільною бета фаза (при цьому  $\sigma_\alpha < \sigma_\beta$ )

Якщо в області низьких температур стабільною виявляється альфа фаза, що має меншу поверхневу енергію порівняно з бета фазою  $\sigma_\alpha < \sigma_\beta$ , фазові діаграми, аналогічні наведеним на рис. 3.9 і рис. 3.10, набувають вигляду, представленого на рис. 3.12.

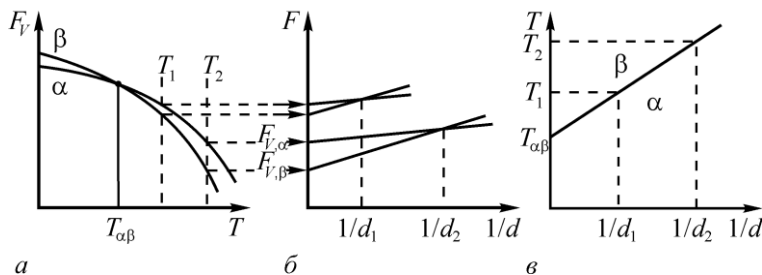


Рис. 3.12. Типові залежності вільної енергії від температури (а) і від розміру за постійної температури (б) для  $\alpha$ - і  $\beta$ -фаз. Розмірна залежність температури переходу  $\alpha$ - $\beta$  для випадку, коли в масивних зразках  $\alpha$ -фаза стійка за низьких температур (в)

Тобто за виконання умови  $\sigma_\alpha < \sigma_\beta$  температура фазового переходу зростає зі зменшенням характерного розміру. Далі, якщо, крім поліморфного перетворення, врахувати і плавлення фаз у даній системі, в результаті отримаємо діаграму з потрібною точкою, представлену на рис. 3.13.

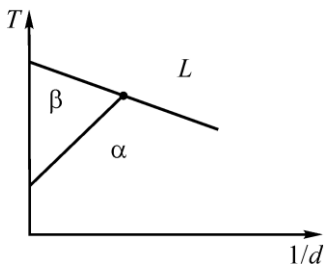


Рис. 3.13. Фазова діаграма для зразків малих розмірів, що відображає розмірну залежність температур плавлення і поліморфного перетворення для випадку, коли в масивному стані в області низьких температур буде стабільною альфа фаза (за умови  $\sigma_\alpha < \sigma_\beta$ )

За відсутності поліморфного перетворення в масивному стані (тобто якщо в масиві стабільно існує лише одна фаза) таке перетворення може спостерігатися в наночастинках. Як видно з діаграм, наведених на рис. 3.14, за деякого значення характерного розміру альфа фаза буде стабільною нижче температури її плавлення. Таким чином, у частинках менше певного розміру буде спостерігатися фаза, відсутня у масивному стані.

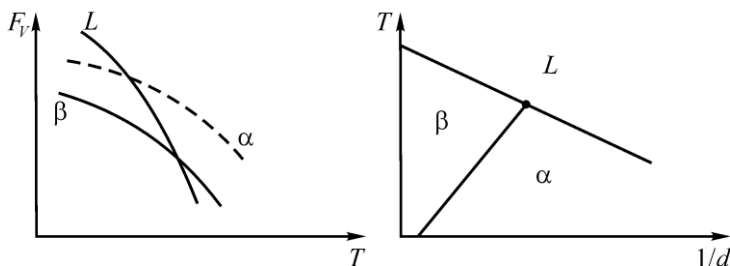


Рис. 3.14. Демонстрація можливості появи поліморфізму в низьковимірних системах. На лівому графіку для масивного стану показана температурна залежність вільної енергії бета фази, яка може стабільно існувати в зразку. Температурна залежність об'ємного доданка вільної енергії альфа фази, яка може існувати лише в метастабільному стані, отримана розрахунковим шляхом. Завдяки впливу поверхневого доданка при переході до дисперсних систем (правий графік) альфа фаза може виявитися стабільною, а фазова діаграма набуде вигляду, аналогічного наведеному на рис. 3.13

Очевидно, що для частинок, які знаходяться в матриці, у співвідношенні типу (3.9) замість поверхневої потрібно враховувати відповідну міжфазну енергію. В цьому випадку залежно від співвідношення міжфазних енергій меж «фаза 1 – матриця» і «фаза 2 – матриця» можливі різні варіанти розмірної залежності температури фазового переходу, в тому числі і поява систем, для яких температура плавлення зростає зі зворотним характерним розміром. Останнє виглядає можливим у повністю змочуваній матриці. Детальний огляд можливих типів фазових діаграм, як для вільних частинок малих розмірів, так і таких, що знаходяться у повністю змочуваній матриці, за наявності і відсутності поліморфізму в масивних зразках, можна знайти в монографії [20].

Експериментальні дослідження фазових діаграм для речовини в нанорозмірному стані, особливо для багатокомпонентних систем, досить складні. Це пов'язано не в останню чергу з високою чутливістю високодисперсних структур до умов препарування. При цьому класичні методи побудови фазових діаграм передбачають дослідження багатьох зразків різного фазового складу.

Однак такий підхід є не тільки доволі трудомістким, але і з огляду на те, що кожен зі зразків отримується в своєму експериментальному циклі, істотно ускладнює інтерпретацію одержаних результатів через можливу наявність неконтрольованих параметрів. Тому найбільш достовірні результати в разі нанорозмірних об'єктів можуть бути отримані в тому випадку, якщо зразки для дослідження утворюються в рамках одного експериментального циклу, проведеного в умовах високого вакууму.

Практично цього можна досягти, наприклад, за умови використання методу зразків змінного складу і змінного стану [20]. На рис. 3.15 представлена типова схема розташування внутрішньої оснастки вакуумної камери під час реалізації цього методу для отримання зразків для дослідження подвійних сплавів в нанодисперсному стані.

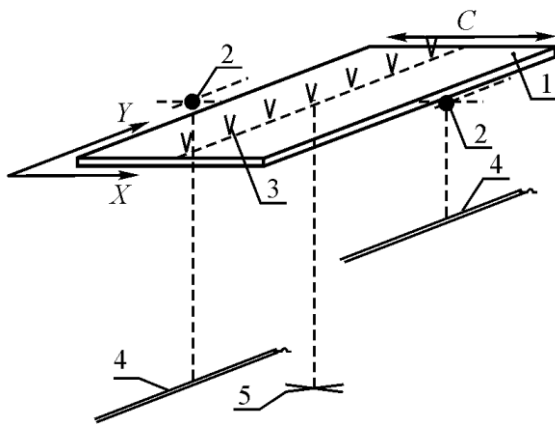


Рис. 3.15. Схема препарування плівок змінного складу і змінного стану [20] (1 – підкладка, 2 – датчики товщини, 3 – термометри, 4 – випарники компонентів, 5 – випарник вуглецю)

У цьому методі конденсація бінарної системи здійснюється з двох незалежних випарників, один із яких (у найпростішому випадку) віддалений від протяжної полірованої металевої (скляної, полікорової, сітлової тощо) пластини на велику відстань, а другий знаходиться поблизу краю її довгого боку, як показано на ри-

сунку. Перед конденсацією досліджуваних компонент на пластину здійснюється осадження певного підшару, наприклад, аморфного вуглецю або оксиду, що виконує роль підкладки. В результаті товщина шару, утвореного конденсацією з першого джерела, буде практично однаковою в усіх частинах підкладки. Товщина шару другого компоненту, а отже, і концентрація його у сплаві, очевидно, буде різна за шириною підкладки. Ретельне дотримання розрахункових положень випарників, використання системи рухомих екранів і контроль товщини конденсованих плівок у процесі їх отримання дозволяють достатньо точно задавати співвідношення компонентів у тій чи іншій частині підкладки. Згодом концентрація може бути уточнена, наприклад, методом рентгенофлюоресцентного мікроаналізу.

Після завершення конденсації, за допомогою притиснутого до одного краю нагрівача уздовж підкладки створюється градієнт температур (уздовж осі  $Y$  на рис. 3.15). Таким чином, на підкладці з конденсованою плівковою системою реалізуються два, в ідеалі взаємно перпендикулярних і відомих градієнти, а саме: градієнт температур уздовж підкладки і градієнт концентрацій в перпендикулярному йому напрямку за шириною підкладки (уздовж осі  $X$  на рис. 3.15).

В результаті на підкладці формується набір зразків різного складу і стану. Це дозволяє в одному експерименті, в абсолютно однакових умовах, реалізувати набір станів що відповідають різним концентраціям і температурам компонентів, тобто отримати на підкладці значну ділянку фазової діаграми бінарної системи. Зазвичай відмінність у фазових станах вдається виявити не лише за допомогою методів електронної мікроскопії, а й візуально. На рис. 3.16 наведено фотознімок підкладки з плівками змінного складу і змінного стану системи  $Bi - Sn$ . На зразку спостерігаються не лише лінії, що розділяють тверду і рідку фази, але і межі, що відокремлюють різні тверді фази одну від іншої.

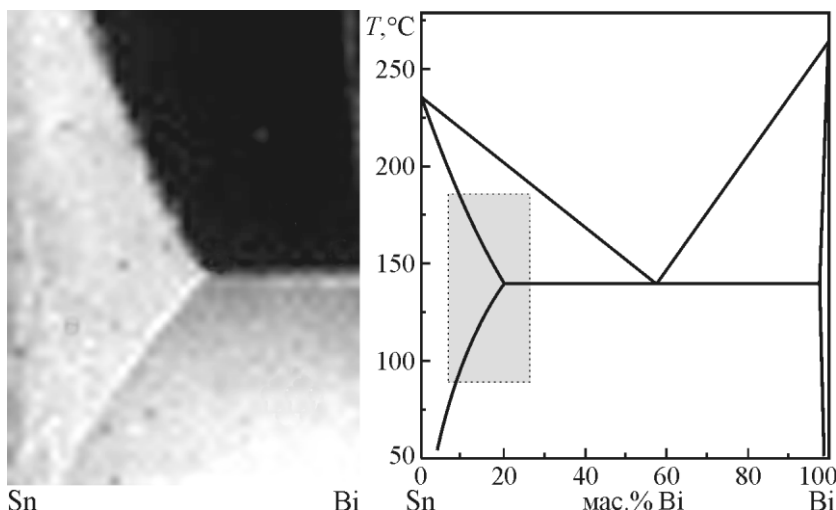


Рис. 3.16. Фотографія підкладки з плівкою змінного складу і змінного стану і фазова діаграма системи Sn – Bi [20]. Фотографія підкладки відповідає виділеній ділянці діаграми

### 3.4. Зниження температури плавлення і поверхнева енергія наночастинок

Раніше (розділи 3.1, 3.3) в припущенні незмінності об'єму малої частинки під час фазового переходу було отримано вираз для зміни температури цього переходу залежно від характерного розміру частинки

$$\frac{\Delta T}{T_0} = \frac{(\sigma_1 - \sigma_2)K}{q_{12}d}.$$

Якщо ж врахувати зміну об'єму зразка під час його плавлення (кристалізації), то для сферичної частинки з радіусом  $r$ , за умови незмінності її маси під час фазового переходу ( $m_l = m_s$  або

$$\rho_l \frac{4}{3} \pi r_l^3 = \rho_s \frac{4}{3} \pi r_s^3)$$

отримаємо вираз

$$\frac{\Delta T}{T_s} = 3 \frac{\sigma_s - \sigma_l (\rho_l / \rho_s)^{1/3}}{\lambda r} = 3 \frac{\Delta \Omega}{\lambda r}, \quad (3.10)$$



де  $\lambda$  – прихована теплота плавлення, нормована на одиницю об'єму,  $\rho$  – густина, індекси  $s$  і  $l$  відносяться до твердої та рідкої фаз відповідно,  $T_s$  – температура плавлення речовини в масивному стані,  $\Delta\Omega$  – зміна поверхневої енергії під час плавлення (нагадаємо, що для сферичної частинки коефіцієнт форми  $K = 6$ , а характерний розмір  $d = 2r$ ).

Графіки розмірних і температурних залежностей величин, що входять до рівняння (3.10), хід яких відображено на підставі експериментальних досліджень розмірного ефекту плавлення, представлені на рис. 3.17. Відзначимо, що з експериментальних залежностей  $T_s(r)$  по формулі (3.10) може бути знайдена зміна поверхневої енергії частинки  $\Delta\Omega$  (рис. 3.17б) і, відповідно, визначена температурна залежність поверхневої енергії твердої фази  $\sigma_s$  (рис. 3.17в) [20, 37–41], що вкрай важко зробити іншими методами. Необхідні для цього відомості про поверхневу енергію рідини  $\sigma_l$  нижче температури плавлення знаходяться шляхом екстраполяції наявних температурних залежностей  $\sigma_l(T)$  або прямими вимірюваннями цієї величини у переохолоджених рідин.

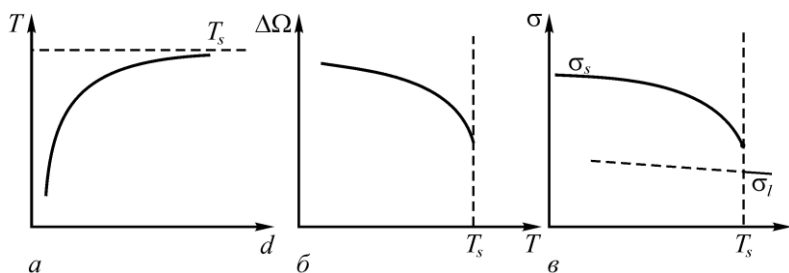


Рис. 3.17. Типовий хід розмірної залежності температури плавлення малих частинок (а), відповідна зміна поверхневої енергії  $\Delta\Omega$  (б) і отримана з цих даних температурна залежність поверхневої енергії твердої фази (в)

Раніше ми всюди припускали, що поверхнева енергія частинки не залежить від її розміру. Тепер з'ясуємо, яким чином, і на яких підставах може з'явитися така залежність. Згадаємо, що вільна енергія системи (потенціал Гельмгольца) визначається виразом

$$F = U - TS.$$

Якщо ми будемо розглядати лише поверхневий внесок у вільну енергію, то під час нормування на одиницю площі для поверхневої енергії отримаємо

$$\sigma = u - Ts,$$

де  $s$  – поверхнева ентропія,  $u$  – потенційна енергія, нормована на площу поверхні.

Звідси, враховуючи, що  $\frac{\partial \sigma}{\partial T} = -s$ , отримаємо  $\sigma = u + T \frac{\partial \sigma}{\partial T}$ .

З експериментальних даних відомо, що зазвичай  $\sigma$  слабо змінюється з температурою. Тоді можна припустити, що останній член малий і ми можемо записати  $\sigma \approx u$ , тобто поверхнева енергія в першому наближенні не залежить від температури.

На підставі таких міркувань можна отримати просту оцінку поведінки поверхневої енергії малих частинок. Для цього потрібно визначити значення внутрішньої енергії, яке в свою чергу можна оцінити в рамках локально-конфігураційного наближення з урахуванням вкладу лише поверхневого шару.

Нехай є тверде тіло, в якому  $N$  – загальне число структурних частинок, а  $n'$  – число частинок на його поверхні.  $z_0$  – координаційне число для частинок в об'ємі тіла,  $z_n$  – координаційне число для атомів на поверхні. Для будь-яких кристалічних структур координаційне число для поверхневих атомів завжди менше, ніж для об'ємних (див. рис. 3.18). Конкретне співвідношення між  $z_0$  і  $z_n$  визначається типом кристалічної ґратки. Так, для об'ємноцентрованої упаковки  $z_0$  і  $z_n$  дорівнюють 8 і 4 відповідно. У випадку щільної упаковки ці координаційні числа дорівнюють відповідно 12 і 6.

У рамках локально-конфігураційної моделі загальну потенціальну енергію системи можна представити як суму взаємних потенціальних енергій сусідніх атомів. Очевидно, що ця енергія визначається як відстанню між розглянутими атомами, так і числом сусідів, що межують з обраним атомом. Однак у рамках конфігураційного наближення залежність енергії від відстані нехтують і вважають, що вона визначається виключно кількістю зв'язків, які має обраний атом з оточуючими частинками. Для струк-

турних частинок, що знаходяться в об'ємі зразка, число зв'язків дорівнює координаційному числу даного атома.

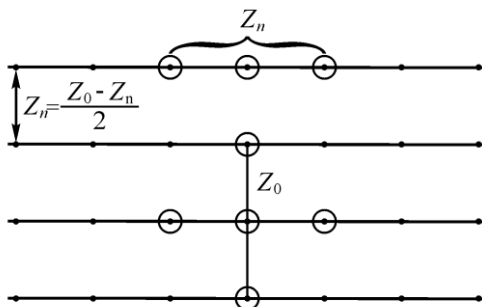


Рис. 3.18. Схематичне зображення кристалічної ґратки, яке демонструє відмінність між координаційними числами для об'ємних і поверхневих атомів

Таким чином, у рамках конфігураційного наближення потенціальну енергію в макроскопічній термодинамічній системі можна записати як:

$$U = \frac{Nz_0}{2} U_{aa}, \quad (3.11)$$

де  $N$  – загальне число частинок у системі,  $U_{aa}$  – потенціальна енергія взаємодії пари атомів. Множник  $1/2$  необхідний для того, щоб уникнути повторного врахування атомів, що входять у дану пару.

У той же час для поверхневого шару кількість зв'язків складається із двох частин. Перша частина обумовлена координаційним числом атомів поверхневого шару і дорівнює  $z_n$ . Але крім того, поверхневі атоми мають зв'язки з  $(z_0 - z_n)/2$  атомами найближчого шару [42]. Тобто виділене положення поверхневих атомів вимагає внесення відповідної поправки у вираз для потенціальної енергії системи (3.11), який наразі набуде вигляду:

$$\begin{aligned} U &= (N' - n') \frac{z_0}{2} U_{aa} + \frac{n'}{2} \left( z_n + \frac{z_0 - z_n}{2} \right) U_{aa} = \\ &= \frac{1}{2} N' z_0 U_{aa} - \frac{1}{2} n' \frac{z_0 - z_n}{2} U_{aa}. \end{aligned} \quad (3.12)$$

Відзначимо, що раніше для математичного опису розмірних ефектів широко застосовували поняття поверхневої енергії, яке ми використовували феноменологічно, тобто не розглядали її зв'язок із внутрішньою структурою речовини.

Однак у рамках локально-конфігураційного підходу поверхнева енергія набуває ясного фізичного змісту. Для демонстрації цього перетворимо вираз (3.12), використовуючи поняття об'ємної і поверхневої густоти атомів, які визначаються виразами  $N = N'/V$  і  $n = n'/A$  відповідно. Тоді вираз для потенціальної енергії можна записати у такий спосіб:

$$U = \frac{1}{2} NV U_{aa} - \frac{1}{2} n A \frac{z_0 - z_n}{2} U_{aa}.$$

Оскільки за своєю суттю поверхнева енергія є енергією, яку необхідно витратити на створення одиниці поверхні, у рамках локально-конфігураційної моделі її можна визначити виразом:

$$\sigma = - \frac{z_0 - z_n}{2} U_{aa} \frac{1}{2} n. \quad (3.13)$$

Взявши типові для металів значення потенціальної енергії взаємодії атомів і їх поверхневої густоти ( $10^{-19}$ – $10^{-20}$  Дж/атом і  $10^{19}$  атомів/м<sup>2</sup> відповідно) отримаємо, що для них характерні значення поверхневої енергії знаходяться в інтервалі 0,1–1 Дж/м<sup>2</sup>, що узгоджується з експериментальними значеннями.

Відзначимо, що величину потенціальної енергії взаємодії пари частинок в рідині можна оцінити, виходячи з прихованої теплоти випаровування, наявність якої, власне, і обумовлена необхідністю подолання енергії зв'язку.

Очевидно, що приховану теплоту випаровування  $Q_e$  макроскопічного зразка можна визначити як суму енергій всіх його зв'язків:

$$Q_e = \frac{1}{2} z_0 N U_{aa},$$

а енергія взаємодії пари атомів звідси може бути виражена таким чином:

$$U_{aa} = \frac{2Q_e}{z_0 N}.$$

Підставивши знайдений вираз у записане вище визначення поверхневої енергії (3.13), отримаємо

$$\sigma = \frac{z_0 - z_n}{2} \frac{Q_e}{z_0 N} n. \quad (3.14)$$

Відзначимо, що зазвичай значення прихованої теплоти випаровування визначають за температури кипіння речовини (величину, яка визначається в таких умовах, іноді називають прихованою теплотою кипіння). У той же час вимірювання поверхневої енергії зазвичай здійснюють за значно менших температур. У цьому випадку під  $Q_e$  у виразі (3.14) слід розуміти величину, яка визначається співвідношенням:

$$Q_e = Q_e^K + \int_{T_\sigma}^{T_k} c_p dT,$$

де перший член є прихованою теплотою кипіння,  $c_p$  – теплоємність зразка за постійного тиску, яка втім для рідин, як і для твердих тіл, слабо відрізняється від теплоємності за постійного об'єму,  $T_\sigma$  і  $T_k$  – температура вимірювання поверхневої енергії і температура кипіння відповідно.

Аналогічно для твердих тіл можна записати вираз:

$$Q_e = Q_e^K + \lambda + \int_{T_\sigma}^{T_k} c_p dT,$$

де  $\lambda$  – прихована теплота плавлення.

Відзначимо, що зазвичай відмінність між величиною поверхневої енергії рідкої і твердоді фази становить до 50%. Основний внесок у зменшення поверхневої енергії рідин порівняно з твердими тілами вносить зміна кристалічної структури під час фазового переходу.

Далі в рамках термодинамічної підходу врахуємо вплив на теплоту випаровування розміру частинок.

Внаслідок наявності поверхневої енергії, яка вивільниться при зникненні частинки, енергія, яку необхідно їй передати для переведення в газоподібний стан, зменшиться на величину наявної поверхневої енергії ( $4\pi r^2\sigma$  для сферичної частинки)

$$U = NU_{\infty} - 4\pi r^2\sigma.$$

Розмір зразка є функцією числа частинок, які його складають, а об'ємне значення внутрішньої енергії за визначенням не залежить від числа частинок. Диференціюючи знайдену величину по  $N$  отримаємо диференціальне рівняння, що зв'язує значення потенціальної енергії взаємодії з кількістю частинок у зразку:

$$U(N) = U_{\infty} - 8\pi r\sigma \frac{dr}{dN}.$$

Взявши явну залежність радіуса від числа частинок, яка у випадку сферичних зразків може бути знайдена з очевидного спів-

відношення  $N = \frac{(4/3)\pi r^3}{v_a}$  ( $v_a$  – об'єм, який припадає на одну

структурну частинку), отримаємо

$$dN = \frac{4\pi r^2 dr}{v_a} \text{ або } \frac{dr}{dN} = \frac{v_a}{4\pi r^2}.$$

Тепер вираз для потенціальної енергії взаємодії структурних частинок у зразку кінцевого розміру можна записати у такий спосіб:

$$U(N) = U_{\infty} - 8\pi r\sigma \frac{dr}{dN} = U_{\infty} - 8\pi r\sigma \frac{v_a}{4\pi r^2} = U_{\infty} - \frac{2\sigma}{r} v_a.$$

Звідси

$$U(N) = U_{\infty} \left( 1 - \frac{2\sigma v_a}{U_{\infty} r} \right).$$

Введемо позначення  $\delta = 2\sigma v_a / U_\infty$ . Величину, визначену таким чином, у першому наближенні будемо вважати незалежною від розміру. Тоді отримаємо:

$$U(N) = U_\infty \left( 1 - \frac{\delta}{r} \right).$$

І остаточно, в рамках зробленого припущення  $\sigma \approx u$ , можемо записати:

$$\sigma_r = \sigma_\infty \left( 1 - \frac{\delta}{r} \right).$$

Отриманий вираз зв'язує поверхневу енергію сферичної частинки з її радіусом. Таким чином, ми показали, що розмірна залежність поверхневої енергії впливає зі зменшення енергії випаровування частинки, зумовленого зростанням частки поверхневих атомів.

### **3.5. Залежність тиску насиченої пари від радіуса частинок. Розмірна залежність поверхневої енергії**

Ефективний метод вивчення розмірної залежності поверхневої енергії заснований на спостереженні за кінетикою випаровування малих частинок у вакуумі при постійній температурі. Цей метод можна застосовувати як для рідких, так і для кристалічних частинок однокомпонентних речовин. Суть методу полягає в такому [20, 37, 43, 44, 45].

Відповідно до молекулярно-кінетичної теорії, швидкість випаровування ( $dM/dt$ ) у вакуумі за постійної температури з одиниці вільної поверхні описується рівнянням Ленгмюра [46]:

$$\frac{dM}{dt} = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} P(T). \quad (3.15)$$

Тут  $m$  – маса атома,  $P$  – тиск насиченої пари над поверхнею, що випаровується, за температури  $T$ ,  $k$  – стала Больцмана.

Для сферичної частинки радіусу  $r$  тиск насиченої пари  $P(T, r)$  пов'язаний з тиском пари над плоскою поверхнею  $P_\infty(T)$  рівнянням Кельвіна [47]:

$$P(T, r) = P_\infty(T) \exp\left(\frac{2\nu_a}{kT} \frac{\sigma}{r}\right), \quad (3.16)$$

де  $\nu_a$  – атомний об'єм.

Підстановка рівняння Кельвіна (3.16) в вираз (3.15) дає можливість встановити зв'язок швидкості випаровування частинки з її радіусом

$$\frac{dM}{dt} = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} P_\infty(T) \exp\left(\frac{2\nu_a}{kT} \frac{\sigma}{r}\right). \quad (3.17)$$

У реальних умовах вимірюваним параметром є не маса частинки, а її розмір на електронно-мікроскопічних знімках. Швидкість випаровування за масою для сферичної частинки очевидним чином дорівнює швидкості зміни маси частинки  $(4/3)\pi r^3 \rho$  ( $\rho$  – густина), віднесеної до площі її поверхні  $4\pi r^2$ , що дає змогу записати:

$$\frac{dM}{dt} = \frac{1}{4\pi r^2} \cdot \frac{d}{dt} \left( \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \right) = \rho \frac{dr}{dt}.$$

І остаточно, якщо прирівняти два останніх вирази, то можна отримати швидкість зміни радіуса частинки у такому вигляді:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{1}{\rho} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} P_\infty(T) \exp\left(\frac{2\nu_a}{kT} \frac{\sigma}{r}\right). \quad (3.18)$$

Всі величини (окрім  $\sigma$ ), які входять у рівняння (3.18), відомі або вимірювані в експерименті. Таким чином, вимірявши швидкість  $dr/dt$  випаровування частинки радіуса  $r$  за температури  $T$  при відомому рівноважному тиску пари  $P_\infty(T)$ , можна знайти її поверхневу енергію  $\sigma$ . Визначення величини  $\sigma$  для частинок різних розмірів дозволить встановити її розмірну залежність.

Для практичного використання рівняння (3.18) зручно прологарифмувати і представити у вигляді



$$\ln \left| \frac{dr}{dt} \right| = \ln A + \frac{B\sigma}{r}, \quad (3.19)$$

де введені позначення:

$$A = (dr/dt)_{r \rightarrow \infty} = \frac{1}{\rho} \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} P_{\infty}(T), \quad (3.20)$$

$$B = \frac{2v_a}{kT}. \quad (3.21)$$

Відзначимо, що, з експериментальних даних також може бути знайдена величина  $A$ , знання якої, як видно зі співвідношення (3.20), дає змогу незалежним чином визначити температуру частинки  $T$ .

Практично дана методика реалізується за такою схемою [20, 37, 43, 44, 45].

Шляхом конденсації за механізмом «пара – рідина» на обрану підкладку осаджується плівка досліджуваного матеріалу. Вибір такого механізму осадження дає змогу сформувати на підкладці безліч нанорозмірних частинок різного розміру, форма яких за використання незмочуваної підкладки близька до сферичної.

Після цього зразки досліджуються в електронному мікроскопі. Нагрівання плівки до температури, за якої відбувається випаровування досліджуваної речовини, здійснюється за допомогою спеціальної приставки для електронного мікроскопа або, в найпростішому випадку, електронним пучком. Потім через певні проміжки часу проводиться серія зйомок тієї самої ділянки зразка. З порівняння отриманих електронно-мікроскопічних зображень знаходяться швидкості випаровування частинок різного розміру, що в підсумку дозволяє, використовуючи співвідношення (3.19), оцінити поверхневу енергію частинок і її розмірну залежність.

## Розділ 4. Переохолодження під час кристалізації у наноб'єктах

### 4.1. Гомогенна та гетерогенна кристалізація

Розглянемо тіло, що знаходиться в рідкому стані з вільними тепловими рухами атомів. У будь-який момент окремі атоми можуть наблизитися один до одного на відстань, зіставну з міжатомною відстанню в твердій фазі. У результаті цього в рідкій фазі будуть виникати кластери кристалічної фази. Однак у тому випадку, якщо температура тіла перевищує температуру плавлення речовини  $T_s$ , тобто  $T > T_s$ , такі кластери будуть негайно руйнуватися. У разі, якщо температура тіла підтримується нижче рівноважної температури плавлення, кристалічні кластери, що випадково утворюються в рідині, можуть почати самовільно рости. Це обумовить перехід у кристалічну фазу все нових і нових порцій розплавленої речовини і, в підсумку, кристалізацію всього зразка.

Однак незважаючи на те, що збільшення зародкових кластерів кристалічної фази стане принципово можливим відразу ж після зниження температури тіла нижче його температури плавлення, розплав ще довгий час може перебувати в переохолодженому рідкому стані. Це обумовлено тим, що утворення кристалічного зародка супроводжується виникненням додаткової межі розділу, з якою пов'язана надлишкова енергія (рис. 4.1). Очевидно, що такі процеси, які супроводжуються збільшенням енергії системи, є енергетично не вигідними, і тому, як буде показано нижче, поча-

ток кристалізації вимагає подолання деякого енергетичного бар'єра. Саме це і забезпечує можливість переохолодження розплаву нижче температури його рівноважної кристалізації.

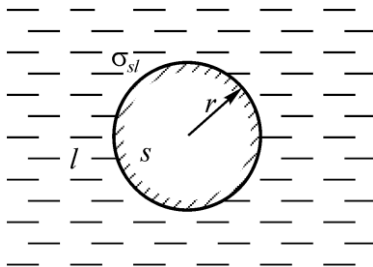


Рис. 4.1. Вільний зародок кристалічної фази в рідині

З точки зору термодинаміки, рушійною силою будь-якого процесу і кристалізації, зокрема, має бути виграш у вільній енергії. Як зазначалося вище (розділ 3.1), без урахування доданків, що відповідають за домішки і різні зовнішні поля, вільна енергія системи визначається сумою об'ємного і поверхневого доданків:

$$F = F_v + F_{surf}.$$

А її приріст в тому чи іншому процесі відповідно

$$\Delta F = \Delta F_v + \Delta F_{surf}.$$

Без урахування поверхневого складового в процесі фазового переходу «розплав – кристал» завжди буде мати місце виграш у вільній енергії, який обумовлений тим, що об'ємна складова вільної енергії кристалічної фази менша, ніж твердої:  $\Delta G_v = G_{sv} - G_h < 0$ . Така ситуація буде спостерігатися, якщо енергією, пов'язаною з появою поверхні під час фазового переходу «розплав – кристал» можна знехтувати. Однак у реальних системах кластер має межу, що розділяє його з рідкою фазою. З цією межею розділу пов'язана певна надлишкова енергія, обумовлена наявністю міжфазної граничної енергії  $\sigma_{sl}$ , яка частково нівелює енергетичний виграш від утворення кристалічної фази.

З урахуванням наявності поверхневого доданка, реальний виграш в енергії під час утворення зародка кристалічної фази в формі сфери з радіусом  $r$  дорівнюватиме

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_{sl}, \quad (4.1)$$

де перший член відповідає об'ємному, а другий – поверхневому доданку вільної енергії. Розмірні залежності зміни вільної енергії та її складових під час утворення зародка наведені на рис. 4.2.

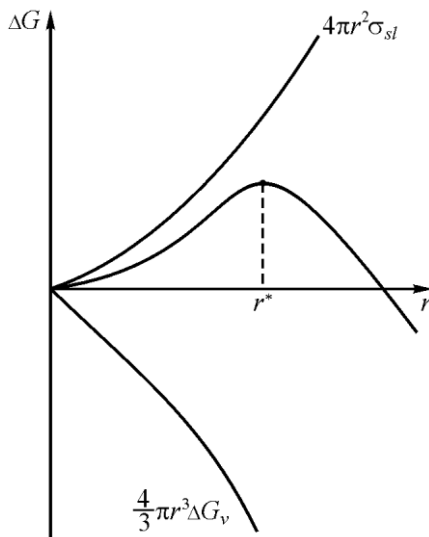


Рис. 4.2. Залежність зміни вільної енергії під час утворення зародка нової фази від його розміру. Верхня крива відповідає зростанню поверхневого доданка вільної енергії, нижня – зменшенню об'ємного. Завдяки різному характеру цих залежностей результуюча крива (посередині) має максимум за деякого значення радіуса зародка

Таким чином, під час кристалізації ми маємо дві протилежні тенденції: з одного боку, утворення кластера кристалічної фази зменшує об'ємну складову вільної енергії, а з іншого – поява нової поверхні збільшує її поверхневий доданок. Кінетика кристалізації буде визначатися суперпозицією цих процесів. З рівняння (4.1) можна бачити, що складові зміни вільної енергії по-різному за-

лежать від розміру зародка. Об'ємна складова залежить від радіуса по кубічному закону, в той час як поверхнева складова пропорційна його квадрату.

Відповідно може вийти так, що навіть незважаючи на вигреш в об'ємній складовій вільної енергії, наявність поверхневої складової може призвести до того, що кластери з розміром менше деякого мінімального значення виявляться нестійкими і будуть розпадатися під впливом теплового руху атомів. Для того щоб визначити цей радіус, вище якого частинки кристалічної фази є стабільними, а нижче – ні, знайдемо екстремум виразу (4.1).

$$\frac{\partial}{\partial r} \Delta G = 0; \quad 4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \sigma_{sl} = 0. \quad (4.2)$$

З цього рівняння можна знайти значення критичного радіуса в такому вигляді:

$$r^* = -\frac{2\sigma_{sl}}{\Delta G_v} \quad (4.3)$$

(при цьому друге рішення  $r = 0$  ми відкидаємо з фізичних міркувань).

Тепер необхідно відзначити, що вигреш в об'ємному складовому вільної енергії є функцією температури. Оскільки міжфазна поверхнева енергія якщо і змінюється з температурою, то незначною мірою, ми дійдемо висновку, що і значення критичного радіуса буде функцією температури.

Для встановлення виду цієї залежності запишемо повний диференціал вільної енергії:

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN.$$

Звідси бачимо, що часткова похідна вільної енергії по температурі має вигляд

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N} = -S.$$

Далі, за умови незмінності під час фазового переходу числа частинок і тиску, замінімо повний диференціал кінцевим припущенням. Для виграшу в об'ємному доданку вільної енергії під час утворення зародка критичного розміру за температури  $T$  можемо записати

$$\begin{aligned}\Delta G_v &= G_{sv}(T) - G_{lv}(T) = \\ &= G_{sv}(T_s) - \frac{\partial G_{sv}}{\partial T}(T_s - T) - G_{lv}(T_s) + \frac{\partial G_{lv}}{\partial T}(T_s - T) = (T_s - T)(S_s - S_l).\end{aligned}$$

Стрибок ентропії під час фазового переходу можна знайти з відомого виразу для теплового ефекту реакції (2.4). Таким чином, з урахуванням (2.4) та рівності  $G_{sv}(T_s) = G_{lv}(T_s)$  в точці фазового переходу останнє рівняння можна записати у такому вигляді

$$\Delta G_v = \frac{T_s - T}{T_s} q = \frac{\Delta T}{T_s} q. \quad (4.4)$$

З використанням отриманого співвідношення, формула для критичного розміру кристалічного зародка (4.3) може бути переписана у такий спосіб (зауважимо, що при кристалізації  $q < 0$ )

$$r^* = -\frac{2\sigma_{sl}}{\Delta T} \frac{T_s}{q}. \quad (4.5)$$

Зокрема, даний вираз дозволяє оцінити величину максимального можливого переохолодження рідкої фази. Для цього слід припустити, що критичний розмір дорівнює розміру атома, тобто утворення нової фази не вимагає об'єднання структурних частинок у кластери, а зародком нової фази стає окремий атом.

Такі оцінки показують, що величина максимально можливого переохолодження вільного розплаву становить приблизно  $0,3T_s$  ( $T_s$  – температура плавлення). Експерименти з вивчення переохолодження рідкої фази в плівках металів на вуглецевих підкладках, виконані за методом зміни механізму конденсації [20, 48–51], *in situ* електронографії та *in situ* вимірювання електричного опору [52–59], а також дослідження зразків, утримуваних в елект-

ричному полі [60], показали, що знайдені експериментально значення граничних величин переохолодження під час кристалізації рідкої фази близькі до розрахункових.

Розглянутий вище процес кристалізації, в якому зародки нової фази утворюються в об'ємі розплаву, прийнято називати гомогенною кристалізацією. Під час його розгляду припускалося, що розплав знаходиться в повністю вільному стані і в ньому відсутні будь-які домішки. Однак у реальному експерименті поряд із розплавом у системі можуть міститися ті чи інші домішки. Часто роль такої домішки відіграє підкладка, на яку виконано конденсацію досліджуваної системи, або тигель, в якому здійснюється плавлення зразка. Очевидно, що такі домішки можуть змінити величину максимально можливого переохолодження.

Дійсно, припустимо, що в розплаві є домішка, на плоскій поверхні якої відбувається утворення зародка. З огляду на те, що розмір критичного зародка зазвичай дуже невеликий, таке припущення не сильно позначиться на загальності міркувань.

На рис. 4.3 представлена подібна ситуація, коли у великій краплі переохолодженого розплаву (індекс  $l$ ), що знаходиться на твердій плоскій підкладці (індекс  $u$ ), утворюється зародок кристалічної фази (індекс  $s$ ).

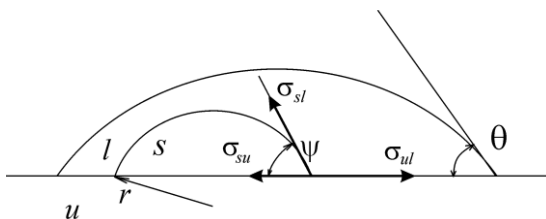


Рис. 4.3. Схема утворення зародка кристалічної фази в переохолодженій рідині, що знаходиться на поверхні плоскої підкладки

У цьому випадку нерозчинною домішкою виступає тверда підкладка. Форма зародка кристалічної фази припускається у вигляді сферичного сегмента з крайовим кутом  $\psi$ . Як видно із рис. 4.3, на лінії потрійного контакту має виконуватися спів-

відношення між поверхневими енергіями на межах «рідина – підкладка» ( $\sigma_{lu}$ ), «підкладка – кристал» ( $\sigma_{su}$ ), «кристал – власний розплав» ( $\sigma_{sl}$ ).

$$\sigma_{lu} = \sigma_{su} + \sigma_{sl} \cos \psi.$$

У літературі відсутні дані про величину кута  $\psi$  для конкретних систем і важко уявити метод, за допомогою якого можна було б здійснити такі вимірювання. У той же час розумно припустити, що вплив підкладки на процес кристалізації буде визначатися характером взаємодії розплаву з підкладкою, кількісною мірою якого є відповідний крайовий кут змочування  $\theta$ . Тому як перше наближення в подальших викладках замість кута  $\psi$  буде використовуватися кут змочування  $\theta$  для даної контактної пари.

Сумарний енергетичний виграш під час гетерогенної (індекс *het*) кристалізації для зародка кристалічної фази в формі сферичного сегмента буде визначатися таким виразом

$$\Delta G_{het} = V\Delta G_v + S_{sl}\sigma_{sl} + S_{su}(\sigma_{su} - \sigma_{lu}). \quad (4.6)$$

Перший член у цьому виразі відповідає за зміну об'ємної складової, а другий і третій – за появу в процесі фазового переходу нових міжфазних меж, відсутніх у початковому стані. Об'єм частинки радіуса  $r$ , що знаходиться на підкладці, з якою вона складає контактний кут  $\theta$ , зменшується порівняно з об'ємом сфери того ж радіуса в  $\Phi(\theta)$  разів:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \Phi(\theta). \quad (4.7)$$

Функція  $\Phi(\theta)$  – геометричний фактор, що зв'язує об'єм повної сфери з об'ємом сферичного сегмента з кутом  $\theta$  при основі, виглядає таким чином

$$\Phi(\theta) = \frac{1}{4} (2 + \cos \theta) (1 - \cos \theta)^2 = \frac{1}{4} (2 - 2 \cos \theta + \sin^2 \theta \cos \theta). \quad (4.8)$$



Використовуючи співвідношення для об'єму зародка (4.7) і площ, що обмежують його поверхні  $S_{sl} = 2\pi r^2(1 - \cos\theta)$ ,  $S_{su} = \pi r^2 \sin^2 \theta$ , енергетичний вигравш для зародка кристалічної фази (4.6) можна записати у вигляді

$$\Delta G_{het} = \frac{4}{3} \pi r^3 \Phi(\theta) \Delta G_v + 2\pi r^2 (1 - \cos\theta) \sigma_{sl} + \pi r^2 \sin^2 \theta (\sigma_{su} - \sigma_{lu}).$$

Оскільки для міжфазних енергій має місце рівність  $\sigma_{su} - \sigma_{lu} = -\sigma_{sl} \cos\theta$ , останній вираз, з урахуванням співвідношення для функції  $\Phi(\theta)$  (4.8), можна спростити:

$$\Delta G_{het} = \frac{4}{3} \pi r^3 \Phi(\theta) \Delta G_v + \pi r^2 \sigma_{sl} (2 - 2 \cos\theta - \sin^2 \theta \cos\theta),$$

або, остаточно:

$$\Delta G_{het} = \frac{4}{3} \pi r^3 \Phi(\theta) \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_{sl} \Phi(\theta). \quad (4.9)$$

Подібно до того, як ми робили раніше для випадку утворення зародків в об'ємі розплаву (див. рівн. (4.2)), визначимо екстремум функції (4.9). Знайдений у такий спосіб радіус критичного зародка виявляється таким:

$$r_{het}^* = - \frac{2\sigma_{sl}}{\Delta G_v}.$$

Видно, що ми отримали те саме співвідношення, що і в разі гомогенної кристалізації (4.5), тобто радіус кривизни поверхні критичного зародка не залежить від характеру кристалізації і в подальшому буде використовуватися без індексу *het*. У той же час його розмір (якщо під розміром об'єкта розуміти максимально можливу відстань між будь-якими двома його точками) за умови малих крайових кутів може виявитися значно меншим.

Розглянемо тепер вигравш вільної енергії під час гетерогенної кристалізації.

З порівняння отриманих вище виразів для зміни вільної енергії під час гомогенної (4.1) і гетерогенної (4.9) кристалізації бачимо, що вони розрізняються лише наявністю множника  $\Phi(\theta)$ :

$$\Delta G_{het} = \Phi(\theta) \Delta G. \quad (4.10)$$

Таким чином, у разі гетерогенної кристалізації енергетичний бар'єр, який необхідно подолати для виникнення нової фази, у  $\Phi(\theta)$  разів менший, ніж у разі гомогенної. З використанням цієї умови можна отримати зв'язок переохолодження з функцією  $\Phi(\theta)$ , який має такий вигляд (див., наприклад, [20, 48]):

$$\left( \frac{\Delta T}{T_s} \right)^2 \frac{T}{T_s} = \frac{16\pi}{3k \ln N} \left( \frac{\sigma_{sl}}{\lambda} \right)^3 \left( \frac{\lambda}{T_s} \right) \Phi(\theta), \quad (4.11)$$

де  $\lambda$  – нормована на об'єм прихована теплота фазового переходу. Графік функції  $\Phi(\theta)$ , яка визначається контактним кутом і характеризує ступінь взаємодії досліджуваної системи з підкладкою або домішкою, представлений на рис. 4.4.

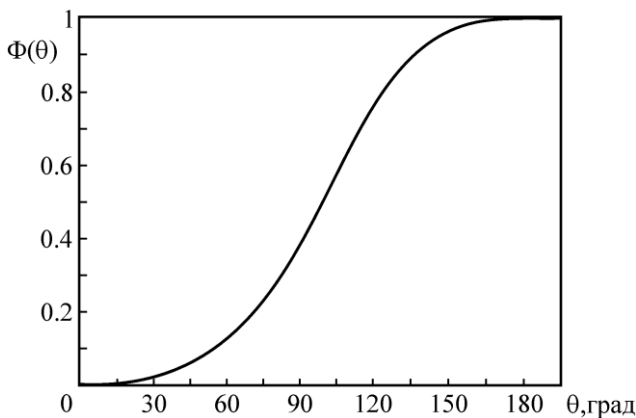


Рис. 4.4. Графік функції  $\Phi(\theta)$

Як видно з рис. 4.4, у системі, що містить велику кількість добре змочуваних домішок, переохолодження буде незначним, а для отримання максимально можливих переохолоджень слід

по можливості позбуватися від усіх домішок, які можуть міститися в розплаві або потрапити в нього під час проведення експерименту.

Однак уже в тому випадку, коли значення контактного кута перевищує  $120^\circ$ , значення функції  $\Phi(\theta)$  стає більше 0,9, тобто підкладка змінює величину переохолодження та енергетичний вигравш під час кристалізації всього лише на 10%. Якщо контактний кут має значення, що перевищує  $140^\circ$ , то наявність підкладки змінить величину переохолодження не більше ніж на 4%. Тому можна вважати, що в разі, коли контактний кут в парі «частинка – підкладка» (або «частинка – домішка») перевищує  $140^\circ$  (саме така ситуація реалізується в системі «легкоплавкий метал – вуглецева або оксидна плівка»), впливом підкладки можна знехтувати і певною мірою розглядати плівки, конденсовані на такі підкладки, як вільні.

Для того, щоб найбільшою мірою позбутися від домішок, застосовуються різні хитрощі. Так вихідна речовина, що служить для створення досліджуваного зразка, піддається хімічному очищенню, зонній плавці й іншим методам видалення нерозчинних включень. Однак оскільки для кристалізації зазвичай досить появи в розплаві всього одного зародка кристалічної фази з розміром більше критичного, то такі підходи обмежено застосовні для вивчення особливостей переохолодження в масивних і високодисперсних системах.

Ідея дослідів, що стали вже класичними, які дозволяють значною мірою позбутися від домішок і отримати значні переохолодження, належить Тернбалу [61]. Він запропонував розбити розплав (який був попередньо максимально очищений від домішок) на безліч окремих частинок. Тоді якщо в розплаві міститься  $N$  домішок, а його об'єм розбитий на  $k$  частин, то за умови  $k > N$  у нас виявиться  $(N - k)$  частинок, які взагалі не містять домішок і кристалізуються за механізмом близьким до гомогенного.

Така методика дозволила отримати рекордні на той час (50-ті роки минулого століття) переохолодження ряду металів.

Для реалізації своєї ідеї Тернбал діяв у такий спосіб. Потік максимально очищеного розплаву металу піддавався дії потужного ультразвукового генератора, який диспергував розплав на безліч окремих частинок. Отримані величини переохолоджень значно перевищували відомі на той момент значення, проте були нижчі за ті, які можна очікувати, виходячи з термодинамічних міркувань. Це можна пояснити тим, що домішки не тільки існують в розплаві, але і можуть потрапити в нього в процесі проведення експерименту. Зокрема, джерелом домішок може служити середовище, в якому проводиться експеримент, матеріал тигля або підкладки. Тернбал проводив свої дослідження для розплавів, що знаходяться у природній атмосфері, що неминуче викликало забруднення отриманих частинок продуктами взаємодії з атмосферою, у першу чергу оксидами. Гетерогенна кристалізація на оксидах і пояснює відносно невисокі переохолодження, досягнуті в цих експериментах.

Істотний вплив атмосфери на величини переохолоджень під час кристалізації розплавів стимулює проведення відповідних експериментів в умовах високого вакууму. Серією спеціальних досліджень [20] показано, що у випадку приготування зразків у низькому вакуумі переохолодження мають такі саме значення, які були отримані в роботах Тернбала. Практична реалізація ідеї мікрооб'ємів за допомогою вакуумних конденсатів може бути виконана різними методами, один з яких вимагає розглядання закономірностей конденсації пересиченої пари.

#### **4.2. Конденсація пересиченої пари**

Аналогічно з розглянутим вище процесом кристалізації переохолодженої рідини, можна розглянути і процес конденсації пересиченої пари. Припустимо, що речовина, яка конденсується на підкладку, буде осідати в рідку фазу, тобто формування плівок буде здійснюватися за механізмом «пара – рідина». Про умови, за яких реалізуються механізми осадження «пара – рідина» і «пара – кристал», буде розказано нижче.

Так само, як і під час кристалізації переохолодженого розплаву, атоми пересиченої пари завдяки тепловому руху можуть об'єднуватися в комплекси, які в подальшому можуть або стати зростаючими зародками нової фази, або зруйнуватися і повернутися в газоподібний стан. На рис. 4.5 наведено схематичне зображення зародка конденсованої фази (індекс  $c$ ) у формі сфери з радіусом  $r$ , який утворюється в об'ємі, заповненому власною пересиченою парою (індекс  $v$ ). Зародок може бути твердим або рідким відповідно до фазової діаграми, тобто залежно від температури і тиску в даній системі.

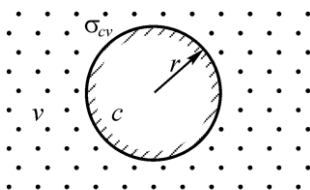


Рис. 4.5. Зародок конденсованої фази в пересиченій парі

Зміна вільної енергії під час утворення зародка конденсованої фази в пересиченій парі буде визначатися тим самим виразом, що і для гомогенної кристалізації переохолодженої рідини (4.1):

$$\Delta G_{cv} = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma_{cv}. \quad (4.12)$$

Тут перший доданок відповідає за об'ємну складову вільної енергії, а другий – за поверхневу;  $\sigma_{cv}$  – питома поверхнева енергія межі «зародок конденсованої фази – власна пара».

Розмір критичного зародка знаходиться так само, як це було зроблено раніше для кристалізації переохолодженої рідини (див. рівн. (4.2)). З умови екстремуму функції (4.12) для радіуса критичного зародка може бути отримане таке співвідношення

$$r^* = -\frac{2\sigma_{cv}}{\Delta G_v}. \quad (4.13)$$

Тиск насиченої пари  $P_r$  над поверхнею сферичної частинки радіуса  $r$  пов'язаний із тиском пари над плоскою поверхнею  $P_\infty$  відомим рівнянням Кельвіна (3.16) [47]

$$P_r = P_\infty \exp\left(\frac{2\sigma v_a}{rkT}\right),$$

де  $v_a$  – атомний об'єм.

Логарифмування рівняння Кельвіна приводить до такого співвідношення:

$$\ln\left(\frac{P_r}{P_\infty}\right) = \frac{2\sigma_{cv}v_a}{rkT}.$$

А з останнього виразу радіус критичного зародка можна представити в такий спосіб:

$$r^* = \frac{2\sigma_{cv}v_a}{kT \ln(P_r/P_\infty)}. \quad (4.14)$$

Крім того, використовуючи вирази (4.12) и (4.13), можна визначити виграш вільної енергії під час утворення зародка критичного розміру під час конденсації перенасиченої пари:

$$\Delta G^* = \frac{4}{3}\pi r^{*3} \left(-\frac{2\sigma_{cv}}{r^*}\right) + 4\pi r^{*2} \sigma_{cv} = \frac{4}{3}\pi r^{*2} \sigma_{cv}.$$

Або використовуючи формулу для площі поверхні сферичного зародка  $S = 4\pi r^2$ , останнє співвідношення можна записати у такому вигляді:

$$\Delta G^* = \frac{1}{3} S^* \sigma_{cv}. \quad (4.15)$$

Також підстановка в рівняння (4.12) формули для критичного радіуса (4.13) дає можливість переписати виграш вільної енергії під час утворення зародка критичного розміру в такий спосіб:

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma_{cv}^3}{\Delta G_v^2}. \quad (4.16)$$

Відзначимо, що отримані співвідношення справедливі для гомогенної конденсації.

У разі гетерогенної конденсації, для визначення величин критичного розміру зародка й енергетичного виграшу під час його утворення слід діяти за тією ж схемою, як і під час опису процесу гетерогенного кристалізації (див. рівняння (4.6)– (4.11)).

На рис. 4.6 наведена схема, що ілюструє утворення з власної перенасиченої пари (індекс  $v$ ) сферичного зародка конденсованої фази (індекс  $c$ ) на твердій плоскій підкладці (індекс  $u$ ).

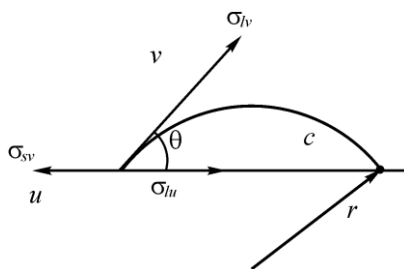


Рис. 4.6. Утворення зародка конденсованої фази на твердій плоскій поверхні

У цьому випадку енергетичний виграш фазового переходу буде визначатися виразом

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Phi(\theta) \Delta G_v + 2 \pi r^2 (1 - \cos \theta) \sigma_{cv} + \pi r^2 \sin^2 \theta (\sigma_{cu} - \sigma_{uv}). \quad (4.17)$$

Тут  $\Phi(\theta)$  – геометричний фактор, який визначається співвідношенням (4.8). Як можна бачити зі схематичного зображення на рис. 4.6, на лінії потрійного контакту для міжфазних енергій розділяючих поверхонь «зародок – підкладка» ( $\sigma_{cu}$ ), «підкладка – насичена пара» ( $\sigma_{uv}$ ) і «зародок – власна пара» ( $\sigma_{cv}$ ) має виконуватися таке співвідношення:

$$\sigma_{uv} = \sigma_{cu} + \sigma_{cv} \cos \theta.$$

З огляду на це енергетичний виграш фазового переходу (4.17) може бути представлений у вигляді:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Phi(\theta) \Delta G_v + 4 \pi r^2 \Phi(\theta) \sigma_{cv}. \quad (4.18)$$

Знайшовши екстремум функції (4.18), отримаємо значення радіуса критичного зародка

$$r^* = -\frac{2\sigma_{cv}}{\Delta G_v}.$$

Отже, бачимо, що так само, як і у випадку з кристалізацією переохолодженого розплаву, радіус кривизни поверхні критичного зародка не змінюється під час переходу від гомогенної (див. рівняння (4.13)) до гетерогенної конденсації.

Використовуючи аналогічні міркування, можемо визначити енергетичний виграш під час утворення зародка нової фази при конденсації перенасиченої пари на плоскій поверхні. Вирази, що відповідають тим, які були отримані для гомогенної конденсації (4.15) та (4.16), будуть виглядати таким чином:

$$\Delta G^* = \frac{1}{3} S^* \sigma_{cv} \Phi(\theta). \quad (4.19)$$

Або

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \pi \frac{\sigma_{cv}^3}{\Delta G_v^2} \Phi(\theta). \quad (4.20)$$

З отриманих виразів видно, що під час гетерогенної конденсації, як і в випадку гетерогенної кристалізації, активаційний бар'єр процесу зменшується в  $\Phi(\theta)$  разів. Відповідно конденсація на чужорідній поверхні визначається значенням контактного кута в системі «зародок – підкладка» так само, як і під час розглянутої вище гетерогенної кристалізації.

Відзначимо, що в багатьох технологічних застосуваннях важливе значення має динаміка росту нової фази. Так, наприклад, завдяки тому, що кристалізація проходить із кінцевою швидкістю, вдається не тільки управляти розміром зерна, а й отримувати метастабільні аморфні матеріали. Тому потрібно отримати ви-



раз, що описує кінетику росту кристалічного зародка в переохолодженому розплаві. Для визначеності будемо говорити про швидкість зростання зародків кристалічної фази, що знаходяться в переохолодженому рідкому розплаві.

Припустимо, що кластер зростає шляхом приєднання до нього окремих атомів. Тоді для швидкості зародкоутворення ми можемо записати такий вираз:

$$I = n^* \frac{dn}{dt}, \quad (4.21)$$

де  $n^*$  – число центрів кристалізації, що мають критичний розмір,  $dn/dt$  – швидкість росту зародка, тобто кількість атомів, які приєднуються до нього в одиницю часу.

Очевидно, що приєднання окремих атомів до кластеру є дифузійним процесом і його швидкість визначається виразом

$$\frac{dn}{dt} = \Omega \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right). \quad (4.22)$$

Тут  $\Delta G_a$  – енергія активації дифузії, яка за порядком величини має значення один електрон-вольт на атом, а  $\Omega$  – коефіцієнт, що враховує число атомів, які контактують із центром, частоту їх зіткнень, коефіцієнт «поглинання», тобто те число атомів, які в результаті взаємодії з центром будуть їм приєднані. Енергія активації процесу дифузії багато в чому аналогічна знайденому вище виграшу в вільній енергії  $\Delta G$ , що є з точки зору термодинаміки рушійною силою процесу кристалізації. Тому для імовірності виникнення зародка критичного розміру можна прийняти залежність виду  $\exp(\Delta G^*/kT)$ . Тоді для числа центрів кристалізації з розміром більше критичного можна відповідно записати вираз:

$$n^* = N_k \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right), \quad (4.23)$$

де  $N_k$  – загальна кількість потенційних центрів кристалізації (звичай, атомів) у зразку.

З урахуванням виписаних вище співвідношень (4.22) і (4.23) швидкість зародкоутворення (4.21) може бути представлена в такому вигляді:

$$I = \Omega \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) N_k \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right). \quad (4.24)$$

Як бачимо з отриманого виразу (4.24), швидкість зародкоутворення визначається двома експонентними факторами. Перший із них відповідає за дифузійну рухливість атомів і збільшується з ростом температури. Друга експонента відповідає зміні енергетичного виграшу під час фазового переходу, який тим більше, чим нижче температура. Це можна побачити, якщо підставити в записаний вираз знайдену раніше залежність виграшу вільної енергії від температури (4.4). Таким чином, швидкість зародкоутворення визначається рівновагою зазначених факторів, а її залежність від температури (наведена на рис. 4.7) має дзвіноподібний характер.

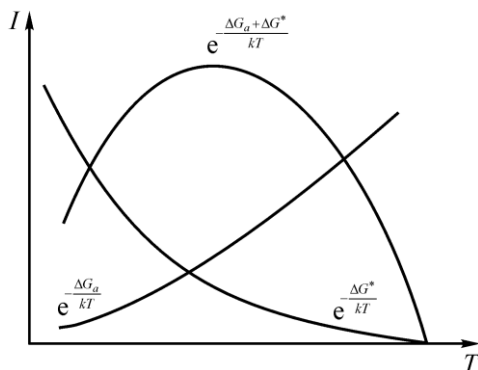


Рис. 4.7. Залежність від температури швидкості зародкоутворення (4.24) та її експоненційних множників

Фізично із отриманих результатів випливає, що зі зменшенням температури, незважаючи на зростання числа центрів кристалізації, обумовлене зниженням розміру критичного зародка, внаслідок зменшення рухливості атомів процес кристалізації мо-

же істотно сповільнитися. На цьому заснований один із методів отримання стабільних переохолоджених матеріалів. У цьому методі розплав піддається настільки швидкому охолодженню (зі швидкістю до  $10^9$  K/c), яке забезпечує різке уповільнення дифузійних процесів, внаслідок чого атоми не можуть приєднатися до зародків нової фази. Отримані в результаті такого гартування тіла є твердими з аморфною структурою, яка характеризується відсутністю дальнього порядку і наявністю лише ближнього порядку в розташуванні атомів. Прикладом таких матеріалів можуть бути металеві стекла, яким притаманні унікальні механічні і магнітні властивості. Незважаючи на те, що подібні об'єкти є енергетично метастабільними, вони можуть існувати в такому стані практично необмежено довго.

### **4.3. Експериментальні дослідження переохолоджень під час кристалізації в конденсованих плівках**

У цьому розділі будуть коротко розглянуті результати досліджень переохолоджень при кристалізації різних металів, отримані із застосуванням технологій, заснованих на використанні конденсованих у високому вакуумі плівок, у тому числі і складних багат шарових структур. Вибір саме таких умов отримання і дослідження зразків обумовлений тим, що метод вакуумної конденсації є досить зручним для вивчення фазових переходів і поверхневих явищ, а в деяких випадках, наприклад, для високодисперсних систем, і практично єдино прийнятним. Порівняно з традиційними прийомами вивчення переохолоджень при кристалізації метод вакуумної конденсації має низку переваг, серед яких можна виділити такі.

Застосування вакуумної конденсації надає можливість порівняно легко отримувати об'єкти (острівцеві та суцільні плівки) необхідного і контрольованого ступеня дисперсності. Крім того, цей метод забезпечує високу чистоту фаз, що контактують на атомарному рівні, і дозволяє мінімізувати вплив факторів фізико-

хімічного походження, таких як утворення адсорбованих шарів, оксидних плівок тощо.

І нарешті, за умови використання як підкладок вакуумних сколів монокристалів і свіжонапиленних шарів, поверхня, на яку здійснюється конденсація зразків, може бути гладкою і чистою на атомарному рівні.

#### 4.3.1. Метод зміни механізму конденсації

Повернемося до питання про конденсацію перенасиченої пари. Очевидно, що в тому випадку, якщо конденсація зразків буде вестися на підкладку, температура якої буде вища за температуру плавлення масивних зразків, конденсовані частинки будуть перебувати в рідкому стані, як у момент конденсації, так і після її завершення. Але навіть у тому випадку, якщо температура підкладки, на яку проводиться конденсація речовини, підтримується істотно нижче температури плавлення, частинки на початкових етапах конденсації можуть виявитися в рідкому стані внаслідок розмірної залежності температури плавлення

$$\frac{\Delta T}{T_s} = 3 \frac{\Delta \Omega}{\lambda r}, \quad (4.25)$$

де  $\lambda$  – прихована теплота плавлення, нормована на одиницю об'єму,  $T_s$  – температура плавлення речовини в масивному стані, а  $\Delta \Omega$  – зміна поверхневої енергії при плавленні.

Рідкий стан частинок, що зростають на підкладці, буде термодинамічно стабільним доти, поки їх розмір не перевищить значення, що визначається виразом (4.25). Надалі їх доля залежить від температури підкладки. Оскільки всі представлені вище міркування, що стосуються кристалізації розплавів, справедливі і для цих частинок, то навіть після охолодження до температури нижче рівноважного значення температури плавлення для частинок даного розміру, вони можуть залишитися в переохолодженому рідкому стані. Значення максимального переохолодження на конкретній підкладці визначається крайовим кутом змочування в даній контактній парі (див. рівняння (4.11)) і в на-

шій моделі не залежить від розміру. Коли температура підкладки перевищує величину, яка задається співвідношенням (4.11), незважаючи на те, що відповідно до розмірної залежності температури плавлення дані частинки повинні закристалізуватися, активіційний енергетичний бар'єр, який вони мають подолати для переходу в кристалічний стан, дозволить їм фактично скільки завгодно залишатися в метастабільній переохолодженій рідкій фазі. В цьому випадку частинки на підкладці будуть залишатися рідкими весь час конденсації. Виходячи з цих міркувань, режим конденсації «пара – рідина» буде здійснюватися до того часу, поки температура підкладки перевищує температуру кристалізації переохолодженого розплаву, що реалізується в даних умовах. У тих же випадках, коли температура підкладки нижча за температуру максимально можливого переохолодження, рідкі частинки кристалізуються відразу ж після того, як вони досягнуть розміру, за якого рідка фаза перестає бути термодинамічно стабільною. У цьому випадку говорять, що конденсація здійснюється за механізмом «пара – кристал». Відповідно, встановивши температуру зміни механізму конденсації від «пара – рідина» до «пара – кристал», можна визначити температуру максимального переохолодження в даній системі.

Практично експерименти з визначення переохолоджень під час кристалізації за допомогою спостережень за механізмом конденсації можна реалізувати в такий спосіб. Так само як і під час дослідження фазових діаграм, конденсація зразків виконується на масивну протяжну металеву, скляну або іншу пластинку, на яку безпосередньо перед конденсацією осаджується шар матеріалу, обраного як підкладка. Зазвичай для цього використовуються вуглецеві плівки або плівки тугоплавких оксидів, які погано змочуються металевими розплавами. Так, для металів, які не взаємодіють з вуглецем, крайові кути змочування складають 120–150°. Такі умови дозволяють наблизитися до гомогенної кристалізації. Застосування як підкладок інших речовин, що характеризуються різними кутами змочування, надає можливість досліджувати

вплив ступеня взаємодії на інтерфейсі «метал – підкладка» на величину переохолодження під час кристалізації розплаву.

В цілому схема таких експериментів практично та ж, що і під час дослідження фазових діаграм у конденсованих плівках методом змінного складу і змінного стану (рис. 3.15), але з однією принциповою відмінністю. Під час дослідження переохолоджень при кристалізації методом зміни механізму конденсації градієнт температур уздовж підкладки створюється не після, а до осадження досліджуваного металу. Мінімальний інтервал градієнта встановлюється таким чином, щоб температура однієї частини підкладки перевищувала передбачувану температуру максимального переохолодження в даній контактній системі, а температура в іншій частині була нижче. На практиці зазвичай задаються більш широкі температурні межі. За допомогою притиснутого до одного кінця підкладки нагрівача температура гарячого краю підкладки встановлюється вище температури плавлення досліджуваної речовини. Протилежний кінець при цьому примусово охолоджується, наприклад, проточною водою або навіть рідким азотом, зокрема, під час дослідження легкоплавких металів, температура кристалізації яких може виявитися близькою до кімнатної. Після встановлення уздовж підкладки градієнта температур на ній осаджується шар досліджуваної речовини, яка в гарячій частині підкладки конденсується за механізмом «пара – рідина», а в більш холодній – за механізмом «пара – кристал».

Відзначимо, що за такого методу осадження в області підкладки, температура якої відповідає метастабільному і стабільному рідкому стану, формуються досить малі частинки, для яких умови методу мікрооб'ємів виявляються виконаними. А домішки, що були в зразку, викликають кристалізацію лише окремих частинок і не позначаються суттєвим чином на інтегральній поведінці зразка.

Частинки, конденсація яких виконувалася за різними механізмами, відрізняються одна від одної формою. Це дозволяє шляхом електронно-мікроскопічних досліджень ідентифікувати ме-

ханізм конденсації в будь-якій точці підкладки. Отже, така методика дозволяє визначити температуру зміни механізму конденсації, яка, згідно з термодинамічним розглядом власне і є температурою максимального переохолодження під час кристалізації розплаву. Відмінності в морфології конденсатів обумовлені різною в'язкістю рідкої та кристалічної фази. Рис. 4.8 ілюструє зміну морфологічної структури вакуумних конденсатів різної масової товщини при зміні механізму конденсації.

Згадана відмінність, як можна бачити з порівняння мікрознімків на рис. 4.8, добре проявляється для досить великих частинок, що знаходяться на практично інертній аморфній вуглецевій підкладці. Реєстрація ж переохолодження в випадку підкладок, що взаємодіють з розплавом, для яких зазвичай характерні невеликі кути змочування:  $\theta < 90^\circ$ , виявляється значно складнішою.

У системах типу «легкоплавкий метал – вуглецева підкладка» рідкі частинки мають добре ідентифіковану сферичну форму. Частинки, які росли за механізмом «пара – кристал» мають неправильну форму, яка залежить від товщини плівки і її температури. Так, зі зменшенням початкової товщини плівки і збільшенням її температури їх форма наближається до сферичної. Досить товсті зразки, мають вигляд суцільної плівки, в якій можуть виявлятися межі кристалітів, наскрізні пори й інші дефекти [62, 63]. У той же час у системах із хорошим змочуванням форма частинок, сконденсованих в рідку фазу, виявляється далеко від сферичної. Такі структури за зовнішнім виглядом важко відрізнити від плівок, отриманих за механізмом «пара – кристал». На рис. 4.9 як приклад наведено електронно-мікроскопічні знімки плівок свинцю на алюмінієвій підкладці, які були сконденсовані вище і нижче температури зміни механізму конденсації  $T_g \approx 291^\circ\text{C}$  [64]. З аналізу цих зображень добре видно, що для надійного визначення межі зміни механізму конденсації у випадку контактних пар із хорошим змочуванням потрібні додаткові спостереження профілів частинок.

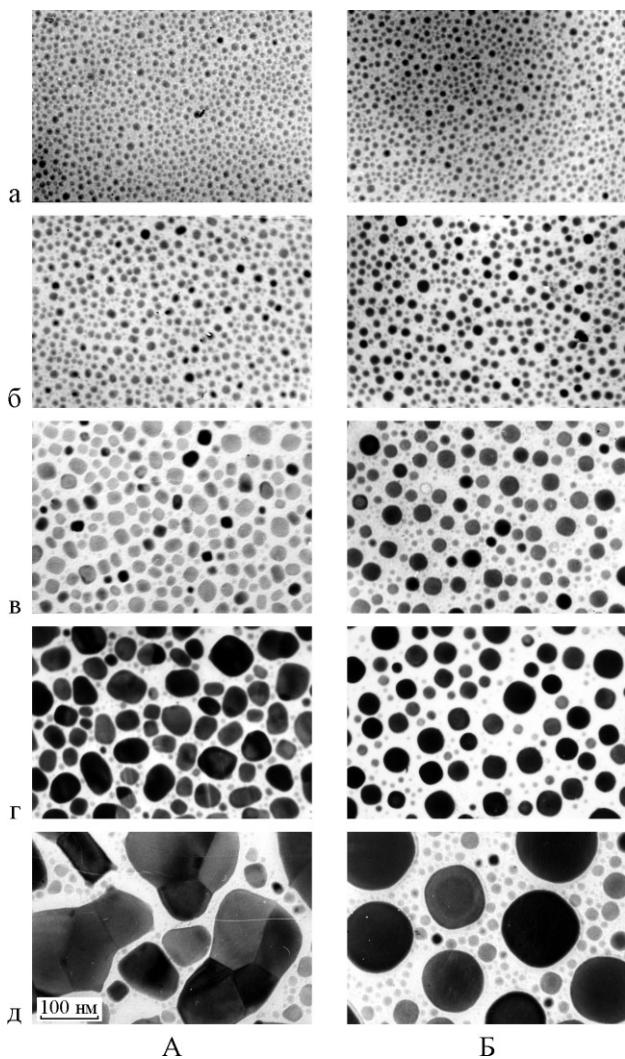


Рис. 4.8. Електронно-мікроскопічні знімки плівок олова різної масової товщини (а – 2 нм; б – 3,7 нм; в – 4,7 нм; г – 12,5 нм) на вуглецевих підкладках, конденсовані за температури 40 °С (стовпець А – механізм пара → кристал) і 90 °С (стовпець Б – механізм пара → рідина): [20, 48, 51]

Відзначимо, що в багатьох випадках межа, що відповідає зміні механізму конденсації від «пара – рідина» до «пара – кристал»



виявляється навіть за допомогою візуального спостереження. Причина цього схожа на ту, яка відповідна за візуалізацію межі між суцільною та острівцевою ділянками зразка, що виникає під час плавлення або диспергування плівок [65].

Так, частинки, конденсовані в кристалічну фазу, мають плоску поверхню, яка забезпечує в цілому майже дзеркальне відображення падаючого світла. У той же час для частинок, конденсація яких здійснювалася за механізмом «пара – рідина», характерні більш-менш округлі форми. Це зумовлює той факт, що в області підкладки, температура якої перевищує значення переохолодження, падаюче світло розсіюється дифузно.

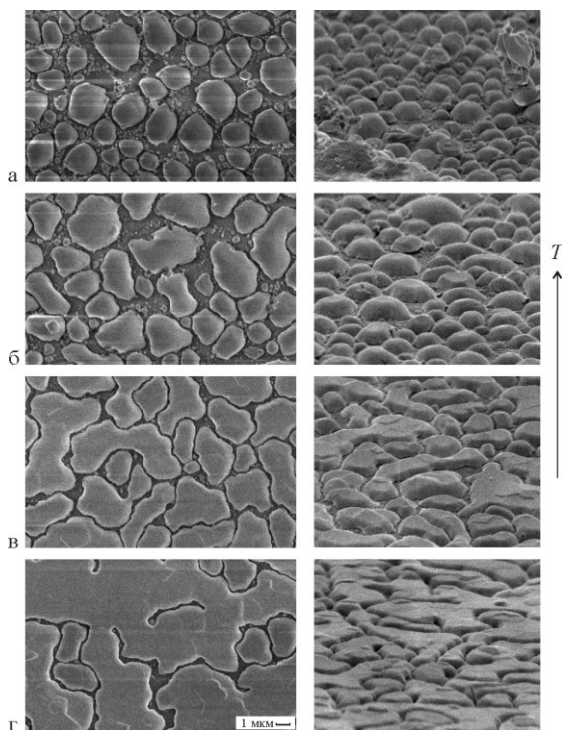


Рис. 4.9. Растрові електронно-мікроскопічні знімки плівок свинцю, осаджених на алюмінієвій підкладці за різних температур: а)  $T=322\text{ }^{\circ}\text{C}$ , б)  $T=303\text{ }^{\circ}\text{C}$ , в)  $T=290\text{ }^{\circ}\text{C}$ , г)  $T=285\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Серія знімків справа зроблена під кутом  $70^{\circ}$  до площини підкладки [64]

Незважаючи на складнощі, які виникають при застосуванні цієї методики до контактних пар, для яких характерне хороше змочування, за допомогою методу зміни механізму конденсації були виконані систематичні дослідження для ряду систем, з різним характером взаємодії компонентів [20, 48–51]. Отримані дані про залежність від крайового кута змочування величини відносного переохолодження при кристалізації рідкої фази на підкладці представлені на рис. 4.10.

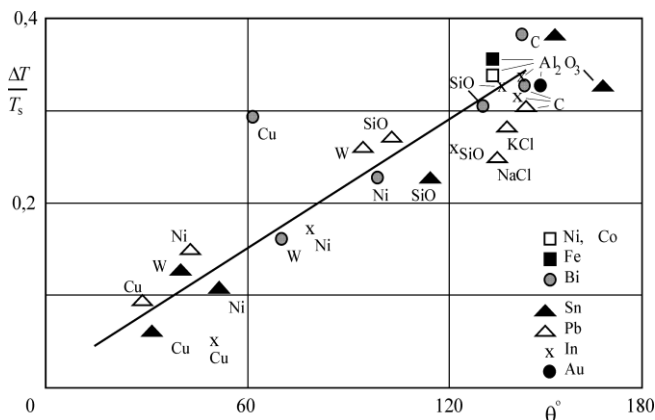


Рис. 4.10. Залежність величини відносного переохолодження під час кристалізації від крайового кута змочування металом підкладки.

Матеріал підкладки вказано біля експериментальних точок [20]

З рис. 4.10 можна бачити, що для систем із хорошим змочуванням переохолодження має невелике значення і зростає зі збільшенням крайових кутів. Так, для олова при переході від металевих підкладок (Cu, Ni, W) до оксидних (SiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) і далі до аморфного вуглецю кути змочування зростають від 30–50° до 150°, а відносне переохолодження відповідно від 0,1 до 0,38. При цьому для металів на вуглецевих і оксидних підкладках отримані переохолодження, які значно перевищують встановлені раніше іншими методами. Загальною тенденцією є те, що з погіршенням змочування, тобто по мірі зростання крайового кута, переохолодження збільшується і при  $\theta \rightarrow 180^\circ$  прагне до постійного для всіх вивчених металів значення, що становить приблизно 0,4 від тем-

ператури плавлення. Відзначимо, що цей факт прямо підтверджує справедливність припущення про наближену рівність контактного кута критичного зародка  $\psi$  і крайового кута змочування  $\theta$  (див. рис. 4.3), яке було зроблене під час розгляду гетерогенної кристалізації в розділі 4.1.

#### 4.3.2. Електроніграфічні дослідження

Для доволі тонких плівок реєстрацію плавлення і кристалізації можна здійснити за допомогою прямих електроніграфічних спостережень. У цьому випадку зразок нагрівається безпосередньо в колоні електроніграфа, а температури фазових переходів визначаються за моментом появи/зникнення рефлексів кристалічної фази.

Найпростіше цей метод застосовується для зразків, конденсованих на аморфну, наприклад, вуглецеву підкладку. У цьому випадку всі дифракційні лінії, які спостерігаються на електроніграмах, належать досліджуваному матеріалу (рис. 4.11).

Видно, що лінії, які відповідають відображенням від кристаліграфічних площин легкоплавкого компонента (вісмут на рис. 4.11), виявляються аж до температури його плавлення  $T_s$ , вище якої на електроніграмах спостерігається лише дифузне гало від аморфної підкладки і переохолодженого розплаву. Дифракційні лінії від кристалічної структури легкоплавкого компонента відсутні і під час охолодження нижче температури плавлення, а з'являються за меншої температури  $T_g$ . Це прямо свідчить про те, що легкоплавкий компонент у діапазоні температур  $T_s - T_g$  присутній у зразку в переохолодженому рідкому стані.

Електроніграфічні дослідження плівок, осаджених на кристалічну підкладку, виглядають дещо складнішими. У таких зразках під час плавлення зникає лише частина дифракційних ліній, які відповідають легкоплавкому компоненту. При цьому часто виявляється так, що найбільш яскраві лінії контактної пари накладаються одна на одну, що істотно ускладнює визначення температур фазових переходів під час візуального спостереження електроніграфічних картин. Однак ретельне дослідження отри-

маних електронограм, їх фотометрування та ідентифікація всіх ліній дозволяє визначити температури фазових переходів у більшості контактних пар.

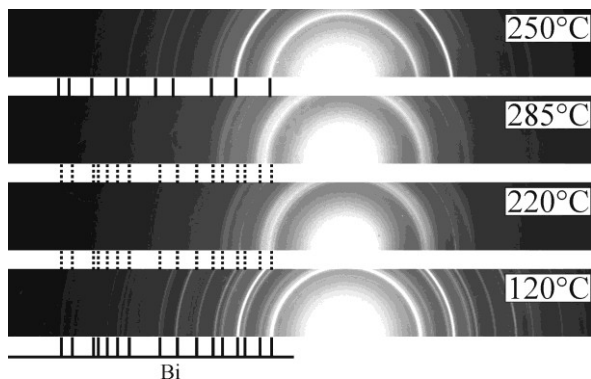


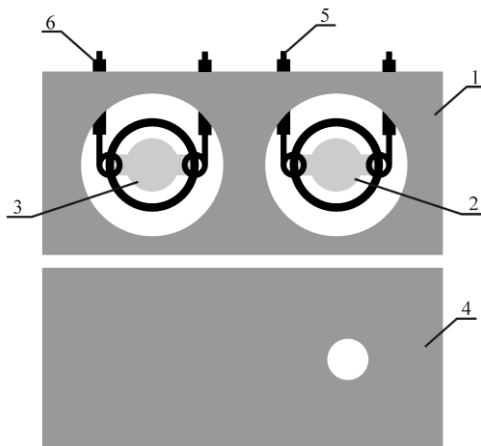
Рис. 4.11. Електронограми, отримані в одному циклі нагрівання-охолодження плівки Bi/C. Температури, під час яких здійснювалася зйомка, вказані на зображеннях [56]

Однак, незважаючи на те, що такий підхід дозволяє прямо фіксувати температури фазових переходів, він має певні недоліки. Так, конструктивно складно виконати конденсацію зразка і його дослідження в рамках єдиного вакуумного циклу. Також цей метод накладає обмеження на максимальну товщину підкладки та шару досліджуваного матеріалу.

#### 4.3.3. Метод кварцового резонатора

Ще один ефективний підхід до вивчення переохолодження заснований на тому, що під час фазового переходу змінюються багато властивостей речовини, зокрема, електричні і механічні. Наприклад, метод, який використовує зміну механічних властивостей речовини під час її плавлення і кристалізації, може бути реалізований в такий спосіб: конденсація контактної пари «досліджувана речовина – підкладка» здійснюється на п'єзоелектричну пластинку, зазвичай певний зріз монокристала кварцу. Резонансна частота цієї пластинки визначається масою і в'язкістю як самого кристала, так і речовини, що знаходиться на його поверхні.

Саме різка зміна в'язкості, що відбувається під час фазового переходу, зумовлює зміну коливальних параметрів кварцового резонатора, що і використовується для ідентифікації моментів плавлення і кристалізації в цьому методі. На рис. 4.12 представлений варіант технічної реалізації такого методу, запропонований в роботі [66].



*Рис. 4.12. Схема використання кварцового резонатора для вивчення переохолодження. Кварцові резонатори поміщені в масивний мідний блок, один із них використовується для реєстрації фазових переходів, а другий – температури (захиснений екраном від конденсації речовини). 1 – мідний блок, що нагрівається; 2 – кварц, на який наплюються досліджувані плівки; 3 – еталонний кварцовий датчик для контролю температури; 4 – екран з отвором, що забезпечує конденсацію досліджуваних речовин на робочу поверхню лише одного кварцового резонатора; 5 – електричні контакти для вимірювання частоти; 6 – ізолятори [66]*

П'єзоелектричний датчик встановлюється всередині закритого блоку, що нагрівається, щоб забезпечити поступове і рівномірне нагрівання зразка. Температура блоку може контролюватися різними методами: термopарою, пірометром тощо. Однак, як було показано в роботі [66], для того, щоб забезпечити відповідність виміряного значення дійсній температурі кварцу, зручним виявляється такий диференційний підхід.

У масивний нагрівальний блок встановлюється два ідентичних кварцових резонатори, які, таким чином, піддаються однаково-му термічному впливу. На один з них, через спеціальну маску осаджується контактна пара «досліджуваний метал – підкладка», а інший захищений від випарника екраном. Температурна залежність частоти першого кварцу використовується для визначення моменту плавлення і кристалізації, які ідентифікуються за стрибками резонансної частоти, що супроводжують фазові переходи. Частота другого датчика, яка певним чином залежить від його температури, використовується для визначення температури зразка. На рис. 4.13а показана типова зміна резонансної частоти під час нагрівання й охолодження датчика з однокомпонентною досліджуваною плівкою. Відзначимо, що під час дослідження багатокомпонентних систем, наприклад, бінарних сплавів [66], на таких залежностях можливе виникнення додаткових особливостей, пов'язаних із плавленням-кристалізацією евтектики або проміжних фаз. Таким чином, розглянутий метод також може бути ефективним інструментом для вивчення фазових діаграм бінарних систем.

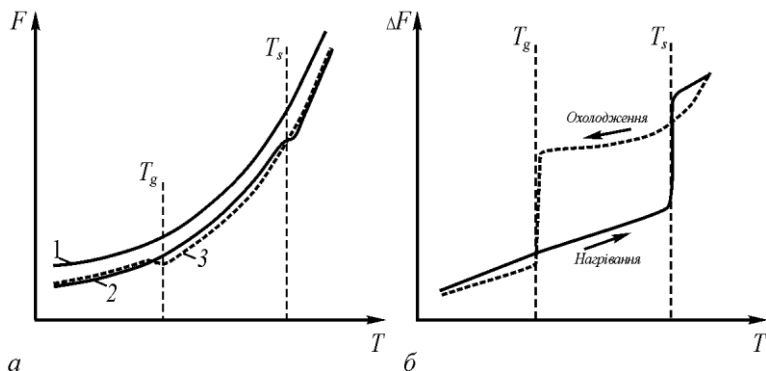


Рис. 4.13. Хід температурних залежностей резонансної частоти кварцового датчика (а) і різниці частот чистого кварцу і кварцу зі зразком (б). На рисунку (а) показано зміну резонансної частоти з температурою: крива 1 – до напilenня зразка; 2 – нагрівання кварцу з досліджуваною плівкою; 3 – охолодження.  $T_s$  і  $T_g$  – температури плавлення і кристалізації відповідно

Як було показано авторами [66], більш наочно фазові переходи виявляються під час реєстрації не резонансної частоти, а добротності резонатора, яка за своїм фізичним змістом описує енергетичні втрати в системі.

Серед важливих переваг цієї методики слід зазначити простоту реалізації отримання зразків і дослідження їх переохолодження в загальному вакуумному циклі. Крім того, такий підхід дозволяє отримати деяку інформацію про кінетику процесу фазового переходу і вплив проведення декількох циклів нагрівання-охолодження на особливості плавлення і кристалізації досліджуваної речовини.

#### **4.3.4. Температурна залежність електричного опору в багатошарових плівках**

Ще один *in situ* метод вивчення меж стабільності рідкої фази в вакуумних конденсатах заснований на дослідженні температурної залежності їх електричного опору. Було встановлено, що під час плавлення і кристалізації легкоплавкого компонента в багатошарових плівках їх електроопір зазнає різкого стрибка [52–59]. Практична реалізація цього методу відбувається так. Досліджувана плівкова система конденсується на діелектричну підкладку, на яку попередньо нанесені електричні контакти. Така постановка експерименту дозволяє вимірювати електричний опір плівки безпосередньо в процесі її отримання і далі, без розгерметизації установки, під час її нагрівання та охолодження у вакуумній камері. Важливою особливістю даного методу є можливість дослідження багатошарових плівок, у яких шар легкоплавкого компонента розміщений між доволі товстими шарами більш тугоплавких речовин. Такі зразки дозволяють моделювати системи типу «частинка у матриці», які наразі є об'єктом пильної уваги технологів.

Стрибки електроопору, за якими здійснюється реєстрація температур фазових переходів, можуть досягати значних величин. Так, наприклад, у багатошарових плівках Cu/Bi/Cu зміна електричного опору під час плавлення і кристалізації вісмуту складає 20% і більше (рис. 4.14).

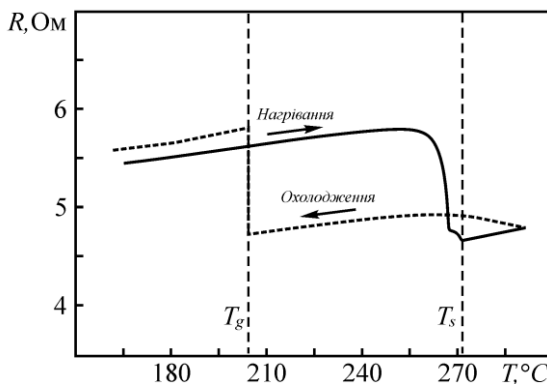


Рис. 4.14. Залежність електричного опору плівки  $\text{Cu/Bi/Cu}$  від температури під час нагрівання та охолодження зразків (вказано стрілками). У системі спостерігається лавиноподібна кристалізація легкоплавкого компонента за температури  $T_{g1} \approx 200^{\circ}\text{C}$  (температура підкладки під час конденсації вісмуту становить  $20^{\circ}\text{C}$ ) [55]

У той же час відносна зміна електричного опору в інших контактних парах, наприклад, вуглець/свинець (рис. 4.15), виявляється в кілька разів меншою.

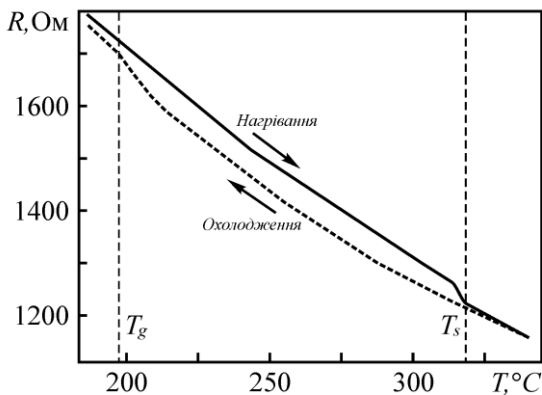


Рис. 4.15. Температурна залежність електричного опору багатошарової плівки  $\text{C/Pb/C}$  під час нагрівання та охолодження зразків (вказано стрілками). Кристалізація свинцю відбувається дифузно в температурному інтервалі  $20\text{ K}$  і закінчується за температури  $T_g \approx 195^{\circ}\text{C}$  [55]



Наведені вище приклади і аналіз літературних джерел [52–59] показують, що стрибки електричного опору, які спостерігаються в багатошарових плівках під час плавлення і кристалізації більш легкоплавкого компоненту, дуже сильно залежать від речовин, з яких вони складаються, і характеру їх міжфазної взаємодії.

Найбільш очевидною причиною, яка може пояснити зміни електричного опору в багатошарових плівках є добре відоме явище, яке полягає у тому, що фазові перетворення у металах супроводжуються стрибком їх питомого електричного опору. Наприклад, згідно з табличними даними для масивних зразків, відносна зміна питомого опору металів при плавленні становить: 2,4 (Cu), 2,3 (Au, Sn), 3,9 (Ag), 3,6 (Al), 0,4 (Bi). Тобто питомий електричний опір багатьох металів суттєво змінюється під час фазового перетворення. Закономірно, що настільки значна зміна питомого опору легкоплавкого шару може позначитися на загальному електричному опорі плівки. Крім того, згідно з результатами наукових праць [52, 55, 57, 58, 59], напрямок зміни під час фазового переходу електричного опору багатошарових плівок (у яких матриця моделюється металевими шарами) збігається з напрямком зміни питомого електричного опору їхнього легкоплавкого компонента. Зокрема електричний опір плівок Cu/Pb/Cu, Cu/In/Cu, Mo/In/Mo, Mo/Pb/Mo зростає при плавленні і зменшується після кристалізації легкоплавкого металу. Напрямок зміни електричного опору у плівках Cu/Bi/Cu та Mo/Bi/Mo виявляється протилежним.

Оцінити внесок зміни питомого електричного опору шарів легкоплавкого металу у багатошарових плівкових системах можна таким чином. Припустимо, що досліджувані плівки можна розглядати як провідники, які з'єднані між собою паралельно. Крім того, оскільки як шари, що моделюють матрицю, зазвичай використовують мідь, молібден, алюміній, або срібло, тобто матеріали, що мають досить мале значення питомого електричного опору, можна припустити, що електричний опір легкоплавких шарів значно вищий, ніж електричний опір матриці. Тоді легко показати, що відносний стрибок електричного опору під час фазового перетворення буде визначатися виразом:

$$\frac{\Delta R}{R_l} \approx \frac{h_x \rho_x^s}{h_m} \left( \frac{1}{\rho_m^l} - \frac{1}{\rho_m^s} \right), \quad (4.26)$$

де  $\Delta R = R_s - R_l$ ,  $R_s$  – загальний електричний опір плівки в тому випадку, коли легкоплавкий компонент знаходиться в твердій, а  $R_l$  – у рідкій фазі, індекс  $m$  позначає відповідний легкоплавкий компонент, індекс  $x$  позначає матеріал шарів, які моделюють матрицю,  $\rho^l$  і  $\rho^s$  – питомий електричний опір металу, зазначеного в нижньому індексі, в твердому і рідкому стані відповідно,  $h$  – товщина шарів.

Порівняння обчислених з формули (4.26) величин стрибків електричного опору з експериментальними результатами свідчить про наступне. Розглянемо контактну пару Cu/Pb. Відношення масової товщини плівки свинцю до товщини шару міді у плівках, що відповідають температурній залежності електричного опору, яка наведена на рис. 4.16, становило від 0,1 до 0,2 [55]. Використовуючи вираз (4.26) можна очікувати, що відносний приріст електричного опору в плівках Cu/Pb/Cu має бути  $-0,006$ . Отримане з теоретичних розрахунків значення величини стрибка електричного опору багатошарових плівок за порядком величини не суперечить експериментально визначеній величині, яка в першому циклі дорівнює  $-0,03$ .

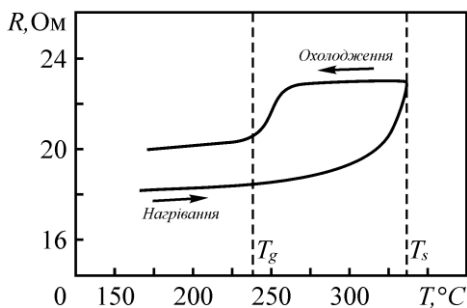


Рис. 4.16. Залежність електричного опору шаруватої плівкової системи Cu/Pb/Cu від температури [55]

Модель паралельних провідників також досить коректно описує поведінку плівок Cu/In/Cu після їх нагрівання до 350°C. Так

само як і для плівок на основі міді модель паралельних провідників досить коректно описує зміни електричного опору в плівках  $\text{Mo/Pb/Mo}$  і  $\text{Mo/In/Mo}$ . Вказані контактні пари легкоплавких металів та молібдену відзначаються практично повною відсутністю хімічної взаємодії та невеликою розчинністю. Оцінка, виконана згідно з описаною вище методикою, показує, що відносна зміна електричного опору зразків під час фазового переходу має становити  $\pm (0,01-0,02)$ . У той же час фактичне значення цієї величини у процесі кристалізації становить  $-0,013$  і  $-0,02$  для індію і свинцю у молібденових плівках відповідно. Нагадаємо, що для всіх вивчених багат шарових плівок на основі молібдену напрямок стрибка при плавленні і кристалізації збігається зі зміною питомого електричного опору відповідного легкоплавкого металу.

Як бачимо, модель паралельних провідників задовільно описує результати експерименту в тому випадку, коли легкоплавким металом у багат шарових плівках на основі молібдену є індій або свинець. Таким чином, розумно припустити, що в плівках  $\text{Mo/Pb/Mo}$  і  $\text{Mo/In/Mo}$ , а також  $\text{Cu/Pb/Cu}$  і  $\text{Cu/In/Cu}$  стрибки електричного опору при плавленні і кристалізації обумовлені в першу чергу стрибкоподібною зміною питомого електричного опору легкоплавкого компонента, яка супроводжує фазові переходи.

Що ж стосується плівок, які містять вісмут, то для них модель паралельних провідників не дозволяє отримати значення, які б відповідали експерименту. Зокрема, згідно з цією моделлю можна було б очікувати, що зміна електричного опору при кристалізації переохолодженого розплаву має становити  $0,001-0,002$ . Фактичне ж відносне збільшення електричного опору плівок  $\text{Cu/Bi/Cu}$  під час фазового переходу для різних зразків значно більше і в окремих випадках досягає 1,5. Тобто реальний приріст електричного опору виявляється більшим за розрахунковий на два-три порядки. Відповідно стрибки електричного опору, які спостерігаються в плівках  $\text{Cu/Bi/Cu}$ , не можуть бути повністю пояснені зміною питомого електричного опору легкоплавкого компонента при фазовому перетворенні. Проте збіг напрямку зміни загального опору багат шарових плівок свідчить про те, що стри-

бок питомого електричного опору вісмуту під час фазового перетворення вносить відмінний від нуля внесок у зміну загального опору плівок. Імовірно, наявність стрибків електричного опору в багатошарових плівках, у яких шар вісмуту розміщено між шарами металів, може бути пов'язана з тим, що питомий об'єм вісмуту, на відміну від більшості металів, після плавлення збільшується. Вісмут у процесі конденсації завдяки процесам конденсаційно-стимульованій дифузії, а також, можливо, і під час проведення циклів нагрівання-охолодження, мігрує по межах зерен полікристалічної металевої плівки. Через це при кристалізації в мідній плівці виникають механічні напруження, які сприяють різкому збільшенню її електричного опору. Під час наступних циклів нагрівання (за температури 200–250°C) на залежностях електричного опору від температури спостерігається повільний спад опору. Це свідчить про відпалювання дефектів, що виникли у попередньому циклі. Ступінь відпау визначається як товщиною полікристалічної металевої плівки, так і кількістю вісмуту, який шляхом дифузії мігував на границю зерен. Очевидно, що завдяки конденсаційно-стимульованій дифузії, інтенсивність якої зростає з температурою, збільшення температури підкладки під час осадження зразків буде зменшувати термічну стабільність плівок. Це викликає те, що для деяких зразків від циклу до циклу електричний опір плівки не повертається до початкового значення та поступово зростає. Відзначимо, що для таких плівок, якщо у зразку на етапі нагрівання не відбувається повного відпалювання виниклих дефектів, то зазначене зростання електричного опору плівки від циклу до циклу відбувається саме у процесі кристалізації переохолодженого розплаву. Тобто збільшення електричного опору плівки під час кристалізації перевищує його зменшення при плавленні.

Дещо інша ситуація, порівняно з плівками на основі міді або молібдену, виникає в багатошарових плівках, в яких шари легкоплавких металів знаходяться між шарами вуглецю. На відміну від частинок легкоплавких металів між шарами міді, молібдену або срібла, для яких напрямок зміни електричного опору при фазовому переході збігається з напрямком зміни питомого

опору легкоплавкого компонента при його плавленні і кристалізації, у випадку вуглецевої матриці подібної залежності не спостерігається. Загальний електричний опір багатошарових плівок на основі вуглецю знижується під час плавлення і зростає у процесі кристалізації для усіх досліджених контактних пар [56, 59].

Зміни електричного опору, які спостерігаються у плівках на основі вуглецю можна пояснити таким чином. Спочатку необхідно зауважити, що на відміну від плівок на основі металів (питомий електричний опір яких одного порядку з аналогічною величиною для речовин, переохолодження яких досліджується), питомий опір аморфної вуглецевої плівки значно вищий, ніж у металів. Ізольовані одна від одної легкоплавкі частинки шунтують окремі ділянки вуглецевої плівки, яких вони торкаються, дещо зменшуючи загальний електричний опір зразка. У такій конфігурації плівок величина зниження електричного опору багатошарової системи, обумовлена в першу чергу шунтуючим ефектом легкоплавких частинок. У свою чергу їхній шунтуючий ефект багато в чому визначається електричним опором інтерфейсу між легкоплавким металом і вуглецевою плівкою. Очевидно, що завдяки низькій в'язкості металів у рідкому стані контакт між металевою та вуглецевою плівкою з боку розплаву буде вільний від механічних напружень. Тобто певною мірою його можна вважати ідеальним. У той же час після утворення кристалічних частинок із різних причин (стрибок об'єму, невідповідність кристалічних ґраток, різниця в коефіцієнтах термічного розширення) не вдається забезпечити досконалий електричний контакт між шунтуючим металом та вуглецевою плівкою. Через це неминуче збільшення електричного опору такого контакту порівняно з тим, який спостерігається в разі рідких шунтуючих частинок.

У рамках цього пояснення причин фазових перетворень закономірним виглядає і той факт, що вісмут забезпечує найбільшу, серед вивчених металів, зміну електричного опору під час плавлення та кристалізації. Зокрема, з експериментальних досліджень випливає, що відносна зміна опору при фазовому перетворенні

у легкоплавкому шарі для плівок C/Bi/C становить близько 0,3, в той час як для зразків C/Pb/C і C/Sn/C аналогічна величина на порядок менша і приблизно дорівнює 0,04. Тут уже, крім зазначеної вище зміни якості контакту при переході шунтуючих частинок з твердого в рідкий стан, слід взяти до уваги зміну питомого електричного опору власне металу під час його плавлення (кристалізації). Ця величина для вісмуту, на відміну від більшості металів, після плавлення зменшується, і такий ефект складається зі зменшенням електричного опору границь розділу. У той же час для інших легкоплавких металів під час фазових перетворень спостерігається зворотна зміна електричного опору, яка частково компенсує покращення електричної провідності інтерфейсу. Тому зміни електричного опору плівок із частинками Sn і Pb, які супроводжують фазові переходи, виявляються значно меншими.

Внесок кожного з цих механізмів можна оцінити, зіставивши величини відносної зміни електричного опору в плівках, у яких впроваджений метал має позитивний і негативний стрибок опору при плавленні (0,04 і 0,3). Оцінка на підставі цих величин дозволяє стверджувати, що внесок зміни електричного опору інтерфейсу становить близько 60%, а зміни електричного опору власне частинки – 40%.

Як видно, ці процеси практично рівнозначні, що, імовірно, надає можливість, змінюючи морфологічну структуру впроваджених частинок, які знаходяться між досить товстими шарами аморфного вуглецю, наприклад, шляхом додавання малих кількостей третього компонента, який вплине на змочування, варіювати величину ефекту і навіть змінювати його знак.

#### **4.3.5. Інші методи вивчення переохолодження**

Досить багато експериментальних результатів, що стосуються переохолодження в наночастинках, отримані за допомогою методів нанокалориметрії [67, 68, 69, 70, 71]. У цьому методі наночастинка поміщається на спеціальний датчик, який дозволяє фіксувати виділення або поглинання прихованої теплоти фазового переходу.

Відзначимо, що технічна реалізація подібної методики виявляється доволі складною. Так, для розміщення наночастинки на калориметричному датчику в багатьох випадках необхідно використовувати електронні мікроскопи, оснащені наноманіпуляторами, що дозволяють здійснити перенесення досліджуваної наночастинки. Крім того, в цьому методі потрібно гарантувати хороший тепловий контакт між датчиком і зразком. Це обумовлює суттєві обмеження на допустимі матеріали підкладок. Також, на відміну від розглянутих раніше методик, в яких забезпечення атомарного контакту між легкоплавким компонентом і підкладкою здійснюється «автоматично», в процесі вакуумної конденсації під час застосування нанокалориметрії створення якісного інтерфейсу стає окремою задачею. Нарешті самі нанокалориметри є доволі складними пристроями, а датчики мають високу вартість і характеризуються невеликим ресурсом, а часто і є одноразовими.

Також істотний обсяг досліджень щодо переохолодження нановключень у композитних матеріалах виконаний за допомогою ультразвукових методик [72, 73, 74]. Цей підхід заснований на залежності швидкості поширення, коефіцієнта поглинання і розсіювання ультразвукових хвиль від фазового стану речовини. Як переваги цього методу варто відзначити відносну простоту його реалізації та можливість вивчення масивних зразків нанокompозитів.

Вивчення переохолодження у зразках, прозорих у тій чи іншій області спектра, можна здійснювати за допомогою оптичних методик [75, 76, 77]. У даному методі фазові переходи реєструються за стрибком оптичного пропускання, яким у багатьох випадках супроводжується плавлення і кристалізація нанокompонентів композитного матеріалу. Крім інформації власне про переохолодження компонента, такі оптичні дослідження дозволяють отримати важливу інформацію про особливості взаємодії випромінювання з нанокompонентами. Таким чином, даний підхід виявляється досить актуальним у процесі розробки сонячних батарей та інших сучасних оптичних пристроїв.

## Розділ 5. Особливості експериментального дослідження дисперсних структур

Для отримання тонких плівок та інших високодисперсних об'єктів використовуються різні методики, серед яких у промисловості на перший план виходять хімічні технології. Однак часто виявляється, що такі підходи, які забезпечують масове і доволі дешеве виготовлення нанорозмірних структур, не повною мірою підходять для вивчення фізичної основи процесів, що відбуваються в таких системах. Тому дуже часто для вирішення наукових завдань більш придатними виявляються вакуумні методи, розуміння суті яких вимагає знайомства з вакуумної технікою та специфікою проведення експериментів в умовах високого вакууму.

На сьогодні вакуум є важливим компонентом багатьох технологій, що використовуються в сучасних промислових процесах. Однак найчастіше для промислового використання виявляється достатньо відносно невисокого вакууму, на рівні  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  мм рт. ст., який називають форвакуумом. Такий вакуум може бути отриманий за допомогою простих механічних насосів. Найчастіше для цього використовуються двоступеневі пластинчато-роторні насоси з масляним ущільненням. Робота таких насосів заснована на періодичному з'єднанні з відкачуваною посудиною камери змінного об'єму. Завдяки двоступеневій конструкції, відкачування об'єму здійснюється через проміжну камеру, що суттєво підвищує максимальне розрідження, яке може бути отримане за допомогою насосів цього типу. Крім пластинчато-роторних насосів з масляним ущільненням, для створення форвакууму за-



стосовуються також безмасляні та мембранні насоси, які менше забруднюють відкачуваний об'єм парами масла.

Однак вакуум, створюваний форвакуумними насосами, в переважній більшості випадків виявляється абсолютно недостатнім для проведення наукових досліджень у галузі фізики дисперсних систем. Проте вони повсюдно використовуються як пристрої для попереднього розрідження. Інакше кажучи, їх призначення полягає у створенні, а за необхідності і в підтримуванні у відкачуваному об'ємі або на виході інших засобів відкачування вакууму, достатнього для роботи насосів наступних ступенів.

Для створення більш високого вакууму застосовуються насоси інших конструкцій, які можна розділити на два класи: газопереносні й уловлювальні (газов'язувальні) насоси.

Серед високовакуумних газопереносних насосів найбільшого поширення набули дифузійні й турбомолекулярні насоси. Дифузійні (пароструменеві) насоси історично є одним із перших типів відкачувальних пристроїв, призначених для створення високого вакууму. Конструктивно вони являють собою посудину, наповнену робочою рідиною, над поверхнею якої розміщена колона пароструменевого насоса. Із зовнішнього боку дифузійного насоса розташований нагрівач, що забезпечує кипіння робочої рідини. Після нагрівання робочої рідини до заданої температури вона випаровується і потрапляє в колону насоса. Колона складається з каналів, сопел і різних відбивачів. Елементи колони розраховані таким чином, щоб забезпечити захоплення молекул залишкової атмосфери і їх перенесення потоком пару робочої рідини. У верхній частині колони розміщений охолоджуваний відбивач, на якому відбувається конденсація робочої рідини, яка випарувалася, що і забезпечує завершення циклу відкачки. Молекули залишкової атмосфери, захоплені дифузійним насосом, відкачуються в атмосферу тим чи іншим форвакуумним засобом відкачування. Першою робочою рідиною, яку застосовували в пароструменевих насосах, була ртуть, яка забезпечувала досить високий рівень вакууму, однак через свою

токсичність і високу хімічну активність була замінена на органічні вакуумні масла, поліфеніловий ефір тощо.

Серед основних позитивних особливостей дифузійного насоса варто відзначити його простоту, надійність, довговічність і ремонтпридатність. На відміну від насосів гетерного типу, дифузійні насоси мають суттєво меншу селективність, тобто практично однаково добре відкачують і активні компоненти атмосфери (кисень, азот), й інертні гази. Однак у залишковій атмосфері сучасних дифузійних насосів присутні компоненти термічного розкладання робочої рідини, взаємодія яких із досліджуваними об'єктами часто спотворює результати досліджень. Для боротьби зі зворотним потоком масла в дифузійному насосі застосовують охолодження рідким азотом пастки, використання яких робить умови у вакуумній камері значно більш передбачуваними. Незважаючи на свої недоліки, пароструменеві насоси і сьогодні залишаються одним з основних засобів відкачування, який широко застосовується у науці і промисловості.

Більш досконалим типом газопереносних насосів є турбомолекулярні системи відкачування. Конструктивно вони складаються з ротора із набором лопаток, що обертаються з високою швидкістю. Лінійна швидкість лопаток відповідає найбільш вірогідній швидкості руху молекул, зазвичай присутніх в атмосфері. Геометрія елементів насоса підібрана таким чином, щоб забезпечити асиметричну ситуацію: молекули залишкової атмосфери мають більше шансів пройти в напрямку з вакуумної камери, ніж у протилежному. На виході турбомолекулярного насоса також встановлюється система форвакуумного відкачування. Сучасні турбомолекулярні насоси, що використовують сухі підшипники, дозволяють отримати надвисокий вакуум, який не містить органічних домішок. Практично єдиними недоліками турбомолекулярних насосів є їх висока вартість порівняно з пароструменевими і обмежений ресурс роботи, пов'язаний в основному зі зносом підшипників. У той же час завдяки своїм перевагам такі насоси поступово витісняють дифузійні пристрої.

На відміну від газопереносних насосів газозв'язувальні насоси не переносять молекули залишкового газу з вакуумної камери в атмосферу (принаймні, відразу), а накопичують їх у своєму внутрішньому об'ємі. Такі системи можуть використовуватися як незалежно, так і як доповнення до інших відкачувальних систем.

Зокрема, сорбційні насоси можуть використовуватися для отримання форвакууму. Конструктивно такі пристрої являють собою посудину, наповнену високопористою речовиною; як правило, для цього використовується активоване вугілля або цеоліти. Після охолодження до температури рідкого азоту сорбційна здатність наповнювача різко зростає. Більш того, за азотних температур сорбент активно поглинає основні компоненти повітря: азот, кисень тощо. Такі насоси в одному циклі відкачування здатні поглинати обсяги газів, що в сотні разів перевищують власний об'єм. Регенерація сорбційної здатності такого насоса здійснюється шляхом відігрівання його до кімнатної температури або вище, і випуску поглинених газів через клапан в атмосферу.

Інші типи насосів засновані на газозв'язувальних (гетерних) властивостях різних речовин, найчастіше титану. Незважаючи на конструктивні відмінності, насоси цих типів, забезпечують постійне формування свіжої плівки гетера, що поглинає молекули залишкової атмосфери. Залежно від конструктивної реалізації, насоси цього типу, здатні створювати в робочій камері вакуум на рівні від  $10^{-6}$  до  $10^{-10}$  мм рт. ст. Природно, такі насоси починають працювати, коли абсолютна маса газів, що залишилися у вакуумній камері, вкрай мала. Для довідки: в установці об'ємом 50 літрів, яка відкачана до вакууму  $10^{-3}$  мм рт. ст., залишається менше десятої частки міліграма повітря. Настільки малу кількість речовини немає необхідності видаляти з вакуумної камери, вона може бути зв'язана хімічно або адсорбована гетером.

Ще одним типом газозв'язувальних насосів є охолоджувані поверхні, зокрема, пастки, що встановлюються на вході дифузійних насосів. Такі поверхні, охолоджені до температур рідкого азоту або гелію, сорбують молекули залишкової атмосфери і до-

повнюють насоси попередніх ступенів. Конструктивно їх охолодження може виконуватися як власне рідкими газами, так і автономними холодильними комплексами (саме такий підхід використовується у сучасних пристроях).

Після створення в робочій камері необхідного вакууму формування наноструктур може здійснюватися за допомогою різних технічних підходів, які, незалежно від реалізації, спрямовані на випаровування досліджуваної речовини та її конденсацію на підкладці. Випаровування може здійснюватися за допомогою різних методик: зокрема, термічне нагрівання використовується під час досліджень однокомпонентних речовин із відносно невеликою температурою плавлення і сполук, які не розкладаються при нагріванні. Різновидом термічного випаровування є вибухове випаровування, яке завдяки величезній швидкості нагрівання дозволяє розширити асортимент речовин, що випаровуються, до сполук, які частково розкладаються, і сплавів, компоненти яких мають суттєво різний тиск пари. Для тугоплавких металів і деяких оксидів традиційно використовується електронно-променеве випаровування, а магнетронне і плазмове розпилення в багатьох випадках забезпечують конденсацію складних речовин без зміни складу. Саме магнетронне випаровування використовується для формування прозорих провідникових покриттів, які розглядаються як важлива частина сонячних батарей та засобів відображення інформації. Після осадження отримана плівка безпосередньо у вакуумній камері може досліджуватися *in situ* різними методами і піддаватися тому чи іншому впливу, наприклад, нагріванню, опромінюванню, взаємодії з додатковими компонентами тощо. Специфічні особливості умов конденсації зразків і наступних впливів на них визначаються вже завданнями конкретного дослідження.

Для вивчення наноструктур використовується велика кількість різних методик: рентгенівські методи, багато видів спектроскопії, нанокалориметрія, електрофізичні дослідження тощо. В той же час провідні позиції в отриманні інформації про високо-

дисперсні об'єкти займають електронно-мікроскопічні дослідження. Звичайно ж, доскональне оволодіння методиками електронної мікроскопії вимагає ретельного вивчення фізичних і математичних основ їх роботи і знайомства з конкретним приладом. Даний посібник жодним чином не претендує на навчання основам електронної мікроскопії. Нижче будуть представлені загальні відомості, які відображають можливості та обмеження таких методик.

Перші електронні мікроскопи з'явилися ще в кінці тридцятих років минулого століття і були покликані забезпечити отримання зображень із роздільною здатністю, яка недоступна оптичним пристроям. Нагадаємо, що роздільна здатність мікроскопів, що працюють у видимому світлі, лімітується довжиною хвилі використовуваного випромінювання і навіть за умови застосування імерсійних середовищ не досягає і 100 нм. При цьому такий рівень роздільної здатності може бути отриманий на самій межі не технологічних особливостей пристрою, а фізичних основ методу.

Закономірним вирішенням цієї проблеми стала заміна видимого світла на випромінювання іншої природи. Як таке випромінювання був обраний потік електронів. Довжина хвилі Де-Бройля для електронів, прискорених навіть відносно незначною різницею потенціалів, виявляється суттєво меншою, ніж у видимого випромінювання, що зсуває дифракційну межу роздільної здатності приладу в область субангстремних розмірів. Роль оптичних лінз у таких пристроях відіграють котушки, що створюють магнітне поле, яке і впливає необхідним чином на електронний пучок.

Конструктивно найбільш поширені типи електронних мікроскопів за принципом створення зображення можна розділити на два великі класи: растрові (скануючі) і просвітлювальні. Кожен із них має свої особливості, може містити окремі риси мікроскопа іншого типу і призначений для вирішення своїх завдань.

Обидва типи електронних мікроскопів мають у своєму складі електронну гармату, що служить джерелом прискорених електронів, і освітлювальну систему, призначену для формування

електронного пучка. Подальші особливості растрових і просвітлювальних мікроскопів різні.

Так, формування зображення в растровому електронному мікроскопі здійснюється шляхом сканування поверхні зразка електронним зондом. Для забезпечення можливості сканування проекційна система мікроскопа має відповідні котушки розгортки. Під час потрапляння електронного зонда на поверхню зразка відбувається емісія електронів, які в свою чергу, залежно від походження, поділяються на кілька класів, а також квантів видимого і рентгенівського випромінювання. Ці потоки уловлюються детекторами відповідних типів і несуть інформацію про морфологію, хімічний склад, кристалічну будову, магнітну структуру зразка тощо. Зазвичай такі мікроскопи працюють за відносно невисоких прискорюючих напруг і дозволяють отримати дані про поверхневі особливості досліджуваного об'єкта. Тому вони не лімітують максимальну товщину зразка. Єдина вимога, якій повинні задовольняти зразки, – це електрична провідність, що забезпечує стік заряду, внесеного електронним зондом. Втім, у сучасних пристроях, які мають низьковакуумні камери, системи, що забезпечують можливість уповільнення електронів і навіть дослідження у вологому середовищі, ця проблема відходить на другий план.

Однак, незважаючи на переваги, растрові електронні мікроскопи все ще мають роздільну здатність, недостатню для багатьох досліджень. У той же час просвітлювальні електронні мікроскопи мають суттєво вищі параметри просторової роздільної здатності. Так сучасні просвітлювальні мікроскопи спроможні спостерігати атомні площини, присутні в кристалічних зразках. На відміну від скануючих, зображення в мікроскопах цього типу створюється електронами основного пучка, що пройшли через зразок. Після проходження зразка електрони потрапляють у проекційну систему лінз, які забезпечують формування збільшеного зображення досліджуваної ділянки зразка. Крім основного детектора, призначеного для отримання зображень мікроструктури,

просвітлювальні електронні мікроскопи можуть доповнюватися детекторами, призначеними для реєстрації емітованих випромінювань, які дозволяють отримувати додаткову інформацію про зразок. Основним недоліком просвітлювального електронного мікроскопа, крім його суттєво більшої вартості, є обмеження на товщину досліджуваного об'єкта – найкраща роздільна здатність досягається за товщин плівок менше 50 нм.

Відзначимо, що на сьогодні відмінності між растровими і просвітлювальними мікроскопами поступово нівелюються. Так, зазвичай для створення зображення у растрових мікроскопах використовують вторинні або зворотньорозсіяні електрони. Проте інтенсивність такого сигналу від тонких зразків є слабкою. З метою ефективного дослідження таких структур для растрових мікроскопів створені детектори, що реєструють електрони, які пройшли наскрізь через зразок. А сучасні просвітлювальні електронні мікроскопи здатні працювати у растровому скануючому режимі. Наявність растрового режиму у цих приладах дозволяє задіяти додаткові детектори та визначати особливості окремих об'єктів нанометрового розміру. Таким чином, растрові та просвітлювальні мікроскопи, доповнюючи один одного, залишаються вкрай важливим засобом вивчення речовин у високодисперсному стані.

## Література

1. Handbook of Nanophysics: Nanoelectronics and Nanophotonics / ed. K. D. Sattler. – CRC Press, 2010. – 779 p.
2. Handbook of Nanophysics: Nanomedicine and Nanorobotics / ed. K. D. Sattler. – CRC Press, 2011.
3. Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots / ed. K. D. Sattler. – CRC Press, 2016. – 716 p.
4. Nanophysics and Nanotechnology: An Introduction to Modern Concepts in Nanoscience / ed. Edward L. Wolf. – Wiley-VCH, 2015. – 312 p.
5. Shunin Y. Surface Nanophysics: Macro-, Meso-, Micro- and Nano-approaches / Y. Shunin, S. Bellucci, A. Gruodis, T. Lobanova-Shunina // In: Nonregular Nanosystems. Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology. – Springer, Cham, 2018. – V. 26. – P. 115–146.  
[https://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-69167-1\\_5](https://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-69167-1_5)
6. Morosanu C. E. Thin Films by Chemical Vapour Deposition / C. E. Morosanu. – Elsevier Science, 1990. – V. 7. – 716 p.
7. Analytical Techniques for Thin Films / ed. K. N. Tu, R. Rosenberg. – Academic Press, 1988. – 506 p.
8. Sam S. R. / Nano-Physics: ZnS Nanoparticles / S. R. Sam. – CSMFL Publications, 2017. – 166 p.
9. Handbook of Thin-Film Technology / ed. H. Frey, H. R. Khan. – Springer, 2015. – 380 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-05430-3>
10. Springer Handbook of Nanomaterials / ed. R. Vajtai. – Springer, 2013. – 1221 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-20595-8>
11. Bhushan B. Introduction to Nanotechnology / B. Bhushan // In: Springer Handbook of Nanotechnology. – Springer, 2017. – P. 1–19.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-662-54357-3\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-662-54357-3_1)
12. Nanotechnology in Oil and Gas Industries Principles and Applications / ed. T. A. Saleh. – Springer, 2013. – 338 p.  
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-60630-9>



13. Diatom Nanotechnology: Progress and Emerging Applications / ed. D. Lolic. – Royal Society of Chemistry, 2017. – 270 p.
14. Nanotribology and Nanomechanics / ed. B. Bhushan. – Springer, 2017. – 338 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-51433-8>
15. Lobo R. F. M. Nanophysics for Energy Efficiency / R. F. M. Lobo. – Springer, 2015. – 73 p.
16. Dukarov S. V. Surface Energy and Wetting in Island Films / S. V. Dukarov, A. P. Kryshchal, V. N. Sukhov // In: Wetting and Wettability. – Rijeka : InTech, 2015. – P. 169–206.  
<https://www.intechopen.com/download/pdf/48911>
17. Нанofізика і нанотехнології / В. В. Погосов, Ю. А. Куницький, А. В. Бабич та ін. – Запоріжжя : ЗНТУ, 2011. – 382 с.
18. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – М. : Физматлит, 2005. – 416 с.
19. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы / Ю. И. Петров. – М. : Наука, 1986. – 367 с.
20. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках (монография) / [Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, А. П. Крыштал, и др.]. – Харьков : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2004. – 276 с. <http://dspace.univer.kharkov.ua/handle/123456789/11158>
21. Формування гранульованих сплавів (Cu, Co) із рівномірним розподілом магнітних гранул на основі масивів наночастинок Co / В. О. Зленко, М. Г. Демиденко, С. І. Проценко та ін. // Ж. Нано-Електрон. Фіз. – 2012. – В. 4, № 4. – С. 04023(6).  
[https://jnep.sumdu.edu.ua/uk/component/content/full\\_article/889](https://jnep.sumdu.edu.ua/uk/component/content/full_article/889)
22. Нечаев Ю. С. Методологический, прикладной и термодинамический аспекты сорбции водорода графитом и родственными углеродными наноструктурами / Ю. С. Нечаев, О. К. Алексеева // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 12. – С. 1308–1337.  
<https://doi.org/10.1070/RC2004v073n12ABEH000833>
23. Мартыненко Н. М. Методы активации углеродных нанотрубок для сорбции молекулярного водорода / Н. М. Мартыненко, А. С. Вавриш // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2015. – № 4. – С. 3–14.  
<http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/127492>
24. Dispersion and shape engineered plasmonic nanosensors / Н. Н. Jeong, A. G. Mark, M. Alarcón-Correa et al. // Nature Communications. – 2016 – V. 7. – P. 11331 <https://doi.org/10.1038/ncomms11331>

25. Miller M. M. Sensitivity of metal nanoparticle surface plasmon resonance to the dielectric environment / M. M. Miller, A. A. Lazarides // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109, № 46. – P. 21556–21565.  
<https://doi.org/10.1021/jp054227y>
26. Versatile solution phase triangular silver nanoplates for highly sensitive plasmon resonance sensing / D. E. Charles, D. Aherne, M. Gara et al. // ACS Nano. – 2009. – V. 4, № 1. – P. 55–64.  
<https://doi.org/10.1021/nn9016235>
27. Hsieh C. T. Field emission from various CuO nanostructures / C. T. Hsieh, J. M. Chen, H. H. Lin, H. C. Shih // Applied Physics Letters. – 2003. – V. 83, № 16. – P. 3383–3385. <https://doi.org/10.1063/1.1619229>
28. Kawahigashi M. Size and shape of soil humic acids estimated by viscosity and molecular weight / Kawahigashi M., Sumida H., Yamamoto K. // Journal of colloid and interface science. – 2005. – V. 284, № 2. – P. 463–469.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.10.023>
29. Сивухин Д. В. Общий курс физики : в 5 томах. Т. 2 : Термодинамика и молекулярная физика / Д. В. Сивухин. – М. : Физматлит. – 2006.
30. Takagi M. Electron-diffraction study of liquid-solid transition of thin metal films / M. Takagi // Journal of the Physical Society of Japan. – 1954. – V. 9, № 3. – P. 359–363. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.359>
31. Gladkikh N. T. Contact melting in layered film systems of the eutectic type / N. T. Gladkikh, A. P. Kryshthal, R. V. Sukhov // Physics of the Solid State. – 2010. – V. 52, № 3. – P. 633–640.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783410030273>
32. Kryshthal A. P. Critical thickness of contact melting in the Au/Ge layered film system / A. P. Kryshthal, R. V. Sukhov, A. A. Minenkov // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – V. 512, № 1. – P. 311–315.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.09.086>
33. Миненков А. А. Размерная зависимость эвтектической температуры в слоистой плёночной системе Ag-Ge / А. А. Миненков, С. И. Богатыренко, А. П. Крышталь // Физическая инженерия поверхности. – 2015. – Т. 13, № 3. – С. 383–389.  
[http://www.pse.scpt.org.ua/rus/jornal/3\\_15/14.pdf](http://www.pse.scpt.org.ua/rus/jornal/3_15/14.pdf)
34. Плавление поликристаллических плёнок свинца и висмута аморфных углеродных подложках / В. Н. Сухов, С. В. Дукаров, И. Г. Чурилов и др. // Физическая инженерия поверхности. – 2012. – Т. 10, № 4. – С. 308–314. [http://www.pse.scpt.org.ua/rus/jornal/4\\_12/16.pdf](http://www.pse.scpt.org.ua/rus/jornal/4_12/16.pdf)

35. Петрушенко С. И. Внутренний размерный эффект в поликристаллических плёнках легкоплавких металлов / С. И. Петрушенко, С. В. Дукаров, В. Н. Сухов, И. Г. Чурилов // Журнал нано-и электронной физики. – 2015. – Т. 7, № 2. – С. 02033(6)  
[https://jnep.sumdu.edu.ua/ru/component/content/full\\_article/1468](https://jnep.sumdu.edu.ua/ru/component/content/full_article/1468)
36. Исследование сквозной пористости в плёнках свинца на аморфной углеродной подложке / В. Н. Сухов, С. В. Дукаров, И. Г. Чурилов и др. // Вестник ХНУ, серия «Физика». – 2011. – № 962. – С. 69–73.  
<http://dspace.univer.kharkov.ua/handle/123456789/10897>
37. Размерная и температурная зависимости поверхностного натяжения ультрадисперсных металлических частиц / Н. Т. Гладких, Л. К. Григорьева, С. В. Дукаров и др. // Физика твердого тела. – 1989. – Т. 31, № 5. – С. 13–22.  
<http://ekhnuir.univer.kharkov.ua/handle/123456789/11124>
38. Гладких М. Т. Про температурну залежність поверхневої енергії твердих тіл / М. Т. Гладких, В. Г. Хоткевич // ДАН УРСР. – 1971. – Т. 4. – С. 334–338.
39. Гладких Н. Т. Определение поверхностной энергии твердых тел по температуре плавления дисперсных частиц / Н. Т. Гладких, В. И. Хоткевич // Укр. физ. журнал. – 1971. – Т. 16, № 4. – С. 1429–1432.
40. Гладких Н. Т. Определение поверхностной энергии твердых тел по температуре плавления дисперсных частиц и тонких пленок / Н. Т. Гладких, В. И. Ларин, В. И. Хоткевич // Физика металлов и металловедение. – 1971. – Т. 31, № 6. – С. 786–789.
41. Гладких Н. Т. Температурная зависимость поверхностной энергии твердых тел / Н. Т. Гладких, В. И. Ларин, С. В. Дукаров // Функциональные материалы. – 1994. – Т. 1, № 2. – С. 50–54.  
<http://dspace.univer.kharkov.ua/handle/123456789/11056>
42. Пинес Б. Я. Очерки по металлофизике / Б. Я. Пинес. – Изд-во Харьковского госуниверситета, 1961. – 315 с.
43. Капиллярные свойства островковых пленок и малых частиц / Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, А. П. Крышталь и др. – Харьков : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2015. – 212 с.  
<http://dspace.univer.kharkov.ua/handle/123456789/11543>
44. Определение зависимости поверхностного натяжения металлических частиц от их размеров / И. Д. Морохов, С. П. Чижик, Н. Т. Гладких и др. // Изв. АН СССР. Сер. Металлы. – 1979. – № 6. – С. 159–161.

45. Larin V. I. Determination of surface energy of small particles from their evaporation / V. I. Larin // *Funct. Mater.* – 1998. – V. 5, № 1. – P. 104–109.
46. *Технология тонких пленок : справочник* / под ред. Л. Майсела. – М. : Советское радио, 1977. – Т. 1. – 662 с.
47. Adamson A. W. *Physical Chemistry of Surfaces* / A. W. Adamson. – New-York : A Wiley-Intersci. Publ., 1977. – 567 p.
48. Gladkikh N. T. Supercooling during metal crystallization under conditions close to weightlessness using island vacuum condensates / N. T. Gladkikh, S. V. Dukarov, V. N. Sukhov // *Zeitschrift für Metallkunde.* – 1996. – V. 87, № 3. – P. 233–239.  
<http://dspace.univer.kharkov.ua/handle/123456789/10984>
49. Gladkikh N. T. Size effect during crystallization of small bismuth particles / N. T. Gladkikh, S. V. Dukarov, A. P. Kryshal, V. I. Larin // *Fizika Metallov i Metallovedenie.* – 1998. – V. 85, № 5. – P. 51–59.  
<http://dspace.univer.kharkov.ua/handle/123456789/10989>
50. Gladkikh N. T. Condensation mechanism of AgCl and NaCl island films on a nickel substrate / N. T. Gladkikh, S. V. Dukarov, V. N. Sukhov, I. G. Churilov // *Functional Materials.* – 2011. – V. 18, № 4. – P. 529–533.  
<http://functmaterials.org.ua/contents/18-4/fm184-21.pdf>
51. Гладких Н. Т. Переохлаждение при кристаллизации металлов в островковых вакуумных конденсатах / Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, В. Н. Сухов // *Физика металлов и металловедение.* – 1994. – Т. 78, № 3, С. 87–93. <http://dspace.univer.kharkov.ua/handle/123456789/10987>
52. Bogatyrenko S. I. Supercooling upon crystallization in layered Al/Bi/Al film system / S. I. Bogatyrenko, A. V. Voznyi, N. T. Gladkikh, A. P. Kryshstal // *The Physics of Metals and Metallography.* – 2004. – V. 97, № 3. – P. 273–281.
53. Переохлаждение при кристаллизации пленок висмута на германиевой подложке / М. М. Колендовский, С. И. Богатыренко, А. П. Крыштал и др. // *Адгезия расплавов и пайка материалов.* – 2007. – № 40. – С. 55–62. <http://dspace.nbu.gov.ua/handle/123456789/4364>
54. Богатыренко С. И. Плавление и кристаллизация в слоистой пленочной системе Ge-Bi / С. И. Богатыренко, Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, А. П. Крыштал // *Физическая инженерия поверхности.* – 2004. – Т. 2, № 1–2. – С. 32–36. [http://www.pse.scpt.org.ua/rus/jornal/1-2\\_04/4.pdf](http://www.pse.scpt.org.ua/rus/jornal/1-2_04/4.pdf)
55. Petrushenko S. I. Formation and thermal stability of liquid phase in layered film systems / S. I. Petrushenko, S. V. Dukarov, V. N. Sukhov //

- Vacuum. – 2015. – V. 122. – P. 208–214.  
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.09.030>
56. Петрушенко С. И. Переохлаждение при кристаллизации частиц легкоплавких металлов в многослойных пленках «углерод-металл-углерод» / С. И. Петрушенко, С. В. Дукаров, В. Н. Сухов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2016. – Т. 104, № 4. – С. 118–124.  
[http://vant.kipt.kharkov.ua/ANNOTAZII\\_2016/annotazii\\_2016\\_4\\_118.html](http://vant.kipt.kharkov.ua/ANNOTAZII_2016/annotazii_2016_4_118.html)
57. Петрушенко С. И. Переохлаждение при кристаллизации жидкой фазы легкоплавкого компонента в многослойных пленках с различным характером взаимодействия контактных пар // С. И. Петрушенко, С. В. Дукаров, В. Н. Сухов / Журнал физики и инженерии поверхности. – 2016. – Т. 1, № 3. – С. 295–303.  
[http://www.pse.scpt.org.ua/rus/jornal/3\\_16/11.pdf](http://www.pse.scpt.org.ua/rus/jornal/3_16/11.pdf)
58. Petrushenko S. I. Stability Limits of the Liquid Phase in the Layered Mo/Pb/Mo, Mo/Bi/Mo and Mo/In/Mo Film Systems / S. I. Petrushenko, S. V. Dukarov, V. N. Sukhov // Journal of Nano- & Electronic Physics. – 2016. – V. 8, № 4. – P. 04073(6).  
[http://dx.doi.org/10.21272/jnep.8\(4\(2\)\).04073](http://dx.doi.org/10.21272/jnep.8(4(2)).04073)
59. Дукаров С. В. Переохлаждение при кристаллизации висмута в многослойных плёнках Cu-Bi-Cu и C-Bi-C / С. В. Дукаров, С. И. Петрушенко, В. Н. Сухов, И. Г. Чурилов // Физическая инженерия поверхности. – 2013. – Т. 11, № 4. – С. 345–350.  
[http://www.pse.scpt.org.ua/rus/jornal/4\\_13/5.pdf](http://www.pse.scpt.org.ua/rus/jornal/4_13/5.pdf)
60. Materials properties measurements and particle beam interactions studies using electrostatic levitation / P. F. Paradis, T. Ishikawa, G. W. Lee et al. // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2014. – V. 76. – P. 1–53. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2013.12.001>
61. Hollomon J. H. Nucleation / J. H. Hollomon, D. Turnbull // Progress in Metal Physics. – 1953. – V. 4. – P. 333–388.  
[https://doi.org/10.1016/0502-8205\(53\)90020-3](https://doi.org/10.1016/0502-8205(53)90020-3)
62. Petrushenko S. I. Growth of through pores and thermal dispersion of continuous polycrystalline films of copper / S. I. Petrushenko, S. V. Dukarov, V. N. Sukhov // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. – 2016. – V. 38, № 10. – P. 1351–1366.  
<https://doi.org/10.15407/mfint.38.10.1351>
63. Dukarov S. V. Effect of temperature on the pores growth in the polycrystalline films of fusible metals / S. V. Dukarov, S. I. Petrushenko,

- V. N. Sukhov, I. G. Churilov // Problems of Atomic Science and Technology. – 2014. – V. 89, № 1. – P. 110–114.  
[http://vant.kipt.kharkov.ua/ANNOTAZII\\_2014/annotazii\\_2014\\_1\\_110.html](http://vant.kipt.kharkov.ua/ANNOTAZII_2014/annotazii_2014_1_110.html)
64. Богатыренко С. И. Плавление-кристаллизация наночастиц Sn, Bi и Pb в контакте с Al / С. И. Богатыренко, С. В. Дукаров, М. М. Колендовский, А. П. Кришталь // Международная научная конференция «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур» 10–12 октября 2007 года, Харьков, НФТЦ. – 2007. – С. 38–42.  
<http://dspace.univer.kharkov.ua/handle/123456789/10907>
65. Petrushenko S. I. Effect of lead on the thermal dispersion of continuous polycrystalline copper films / S. I. Petrushenko, S. V. Dukarov, V. N. Sukhov // Vacuum. – 2017. – V. 142. – P. 29–36.  
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.04.037>
66. Колендовский М. М. Пьезокварцевый резонатор как in-situ метод изучения фазовых переходов в тонких пленках металлов и сплавов / М. М. Колендовский, С. И. Богатыренко, А. П. Крышталь, Н. Т. Гладких // Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82, № 6. – С. 115–121.  
<http://journals.ioffe.ru/jtf/2012/06/p115-121.pdf>
67. Khan P.Y. Melting and solidification behaviour of Bi – Pb multiphase alloy nanoparticles embedded in aluminum matrix / P.Y. Khan, K. Biswas // Journal of nanoscience and nanotechnology. – 2015. – V. 15, № 1. – P. 309–316. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9221>
68. Bhattacharya V. Morphology and phase transformation of nanoscaled indium – tin alloys in aluminium / V. Bhattacharya, K. Chattopadhyay // Materials Science and Engineering: A. – 2004. – V. 375. – P. 932–935.  
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.044>
69. Size-dependent melting point depression of nanostructures: nanocalorimetric measurements / M. Zhang, M. Y. Efremov, F. Schiettekatte et al. // Physical Review B. – 2000. – V. 62, № 15. – P. 10548. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.10548>
70. Egorov V. M. Crystallization temperature of bismuth microparticles / V. M. Egorov, O. N. Uryupin, Y. V. Ivanov // Physics of the Solid State. – 2015. – V. 57, № 9. – P. 1846–1849.  
<https://doi.org/10.1134/S1063783415090073>
71. Mastandrea J. P. Nucleation of melting and solidification in confined high aspect ratio thin films / J. P. Mastandrea, J. W. Ager III, D. C. Chrzan // Journal of Applied Physics. – 2017. – V. 122. – P. 105304.  
<https://doi.org/10.1063/1.4997583>

72. Melting and crystallization of a Ga-In alloy confined in a porous glass / A. L. Pirozerski, A. I. Nedbai, Y. A. Kumzerov et al. // International Journal of Applied Engineering Research. – 2017. – V. 12, № 21. – P. 11107–11113. [https://www.ripublication.com/ijaer17/ijaerv12n21\\_82.pdf](https://www.ripublication.com/ijaer17/ijaerv12n21_82.pdf)
73. Acoustic studies of melting and crystallization of indium-gallium alloy in porous glass / A. L. Pirozerskii, E. V. Charnaya, E. N. Latysheva et al. // Acoustical Physics. – 2011. – V. 57, № 5. – P. 637–641. <https://doi.org/10.1134/S1063771011050125>
74. Acoustic studies of melting and freezing for mercury embedded into Vycor glass / E. V. Charnaya, P. G. Plotnikov, D. Michel et al. // Physica B: Condensed Matter. – 2001. – V. 299, № 1. – P. 56–63. [https://doi.org/10.1016/S0921-4526\(00\)00756-0](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00756-0)
75. Castro M. J. Thermo-optical properties of Bi nanoparticles embedded in germanate glasses and alumina thin films / M. J. Castro // Ceramics International. – 2015. – V. 41, № 6. – P. 8216–8222. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.063>
76. Cabello F. Influence of the preparation conditions of erbium-doped bismuth germanate glasses on its optical response / F. Cabello, S. Sanchez-Cortes, M. Jiménez De Castro // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2016. – V. 445–446. – P. 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2016.05.029>
77. Potential of bismuth nanoparticles embedded in a glass matrix for spectral-selective thermo-optical devices / M. Jiménez de Castro, F. Cabello, J. Toudert et al. // Applied Physics Letters. – 2014. – V. 105, № 11. – P. 113102. <https://doi.org/10.1063/1.4895808>

Навчальне видання

**Дукаров Сергій Валентинович**  
**Петрушенко Сергій Іванович**  
**Сухов Руслан Володимирович**  
**Сухов Володимир Миколайович**

## **Фазові перетворення у нанорозмірних системах**

Коректор *Л. Є. Стешенко*  
Комп'ютерне верстання *С. В. Дукаров*  
Макет обкладинки *І. М. Дончик*

Формат 60х84/16. Ум. друк. арк. 6,01. Наклад 100 пр. Зам. № 91/18.

Видавець і виготовлювач  
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна  
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4.  
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.2009  
Видавництво ХНУ імені В. Н. Каразіна  
Тел. 705-24-32